

**Elektronenübertragungsreaktionen zwischen
aromatischen und chinoiden Systemen.**

**Kinetik und Mechanismus der Reaktionen zwischen
Hydrochinon, p-Aminophenol- und p-Phenylendiaminderivaten**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Klaus Kemnitz
aus Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Elektronenübertragungsreaktionen zwischen
aromatischen und chinoiden Systemen.**

**Kinetik und Mechanismus der Reaktionen zwischen
Hydrochinon, p-Aminophenol- und p-Phenylendiaminderivaten**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Klaus Kemnitz
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

26.5.1981

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. F. Dickert

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1977 bis Mai 1981 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg bei Professor Dr. W. Jaenicke durchgeführt.

Ich danke ihm für das spannende Thema und für seine wissenschaftliche Neugierde.

Herrn Dr. U. Nickel danke ich für wertvolle Anregungen und für seine Unterstützung in vielen praktischen Fragen, Herrn P. Pluschke für die geduldige Diskussion seiner elektrochemischen Messungen, Frau E. Haase für die Unterstützung bei den kinetischen Messungen, Frau R. Weider für die Anfertigung der Zeichnungen und Herrn G. Stiegler für die Erstellung der Fortranprogramme.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat mir zeitweilig ein Stipendium gewährt.

INHALT

<u>I.</u>	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
<u>II.</u>	<u>Experimentelles</u>	7
1.	verwendete Substanzen	
2.	optische Spektren	8
3.	verwendete Apparaturen	10
4.	allgemeine Meßbedingungen	11
5.	elektrochemische Messungen	
<u>III.</u>	<u>Thermodynamik der Systeme</u>	12
1.	einfache Systeme	
1.1.	pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von H_2Q/Q	13
1.2.	pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von PPD/QDI	14
1.3.	pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von APh/QMI	15
2.	gemischte Systeme	17
3.	pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der einfachen und gemischten Synproportionierungsgleichgewichte	20
3.1.	einfache Synproportionierungsgleichgewichte	
3.2.	gemischte Synproportionierungsgleichgewichte	22
4.	kinetische Bestimmung der Gleichgewichtslage	24
<u>IV.</u>	<u>Kinetik</u>	
1.	Kinetik der einfachen Synproportionierung und Disproportionierung	28
1.1.	Geschwindigkeitskonstanten des Gleichgewichtes $QMI + APh \rightleftharpoons 2 SQMI$	
1.2.	Geschwindigkeitskonstanten des Gleichgewichtes $QDI + PPD \rightleftharpoons 2 SQDI$	32
1.3.	Geschwindigkeitskonstanten des Gleichgewichtes $Q + H_2Q \rightleftharpoons 2 SQH$	38
2.	Kinetik der gemischten Synproportionierung $Ox_i + Red_j \rightarrow S_i + S_j$	39
2.1.	Bestimmung der reagierenden Form von Red	
2.1.1.	die Reaktionen $QMI + PPD$ und $APh + QDI$	
2.1.2.	die Reaktionen $Q + APh$ und $H_2Q + QMI$	44
2.1.3.	die Reaktionen $Q + PPD$ und $H_2Q + QDI$	46

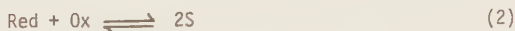
2.2.	qualitative Analyse des Reaktionsverlaufs anhand der Extinktions-Zeitkurven	50
2.2.1.	System $QMI + PPD \rightleftharpoons APH + QDI$	
2.2.2.	System $Q + APH \rightleftharpoons H_2Q + QMI$	56
2.2.3.	System $Q + PPD \rightleftharpoons H_2Q + QDI$	60
3.	Kinetik der gemischten Disproportionierung	63
	$Ox_i + Red_j \xleftarrow{S_i + S_j} Red_i + Ox_j$	
3.1.	direkte Messung	
3.2.	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	
V.	<u>Reaktionsmechanismus</u>	65
1.	einfache Näherung für $K_i \gg K_j$	67
2.	numerische Berechnung des Gesamtsystems	72
2.1.	Unterscheidung von Ein- und Zweielektronenschritten mit Hilfe der Computerberechnung	82
3.	Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte— Diffusion, Elektronen- und Protonenübertragung	88
3.1.	Korrelation der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten mit der freien Energie des Elektronenübergangs	90
3.2.	Ein- und Zweielektronenübertragung	92
3.2.1.	(e^-, H^+, e^-) -Mechanismus und synchroner $2e^-$ -Schritt	
3.3.	Pufferabhängigkeit — synchrone allgemeine Säure-Basen-katalyse	
4.	abweichendes Verhalten von QDI - Bildung einer Zwischenverbindung	99
4.1.	experimentelle Hinweise auf die Existenz einer Zwischenverbindung	
4.2.	pH-Abhängigkeit der Reaktion $QDI + H_2Q$ — Parallelreaktion von Elektronenübertragung und Verbindungs-bildung	101
4.3.	Diskussion der Aktivierungsgrößen	
VI.	<u>Zusammenfassung</u>	103

I. Einleitung und Problemstellung

Parasubstituierte Benzole α - β mit $\alpha, \beta = -OH, -NR_2$ ($R = H, \text{Alkyl.}$) bilden drei Klassen von Entwicklersubstanzen im photographischen Prozess [1]: Paraphenylendiamine (PPD), Paraaminophenole (Aph) und Hydrochinon (H_2Q). Das N,N-Dimethylparaaminophenol dient auch als Antidot bei Cyanidvergiftungen [2]. Die Oxidationsprodukte der PPD, die Chinondiimine (QDI) finden als Farbentwickler [3,4,5,16] und als Haarfärbemittel [6] Verwendung und spielen bei der Herstellung von Gummi eine Rolle [7]. Gut bekannt sind deshalb die Oxidation der reduzierten Form (Red) zur semioxydierten (S) und vollständig oxydierten Form (Ox) [8,17,47,48,49,50,51,52]



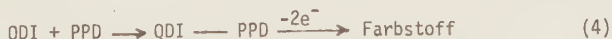
und die gleichzeitig ablaufende Synproportionierungsreaktion [9,10,11,22,23]



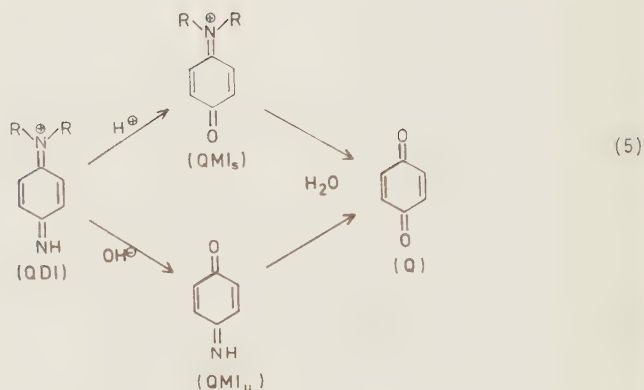
Ebenfalls eingehend untersucht wurden die Folgereaktionen der Chinondiimine (QDI) wie Farbkupplung [18,19],



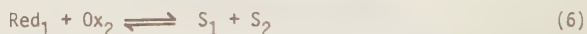
Azofarbstoffbildung [12,24,37]



und vor allem aber die saure und alkalische Deaminierung in wässriger Lösung, die von QDI über N-substituiertes bzw. unsubstituiertes Chinonmonoimin (QMI_s, QMI_u) zu Chinon (Q) führt [13,14,20,21]:



Wenig ist dagegen bekannt über die Synproportionierungsreaktionen zwischen verschiedenen Klassen, die zu zwei verschiedenartigen Semiformen führt [15]



Diese Kreuzreaktionen (gemischte Synproportionierung) sind allgegenwärtig, da durch Deaminierung $\text{QDI} \rightarrow \text{QMI} \rightarrow \text{Q}$ die drei Substanzklassen sehr leicht ineinander überführbar sind, und dadurch prinzipiell Kopplung eintritt, da jeweils mehrere Red und Ox nebeneinander vorhanden sind.

Ausgangspunkt der Arbeit war eine auf den ersten Blick erstaunliche Beobachtung: versetzt man eine saure Lösung ($\text{pH} = 2$) von Paraphenyldiamin, so z.B. N,N-Diethylparaphenyldiamin mit Spuren von Oxidationsmittel, so erhält man nach einigen Stunden nahezu quantitativ das dem Paraphenyldiamin entsprechende Aminophenol.

In Abb. 1 sind Spektren des Systems mit einem etwas größeren Zusatz an Oxidationsmittel (2% KMnO_4) für einen Zeitraum von 30 Minuten in Zeitintervallen von 2 Minuten dargestellt:

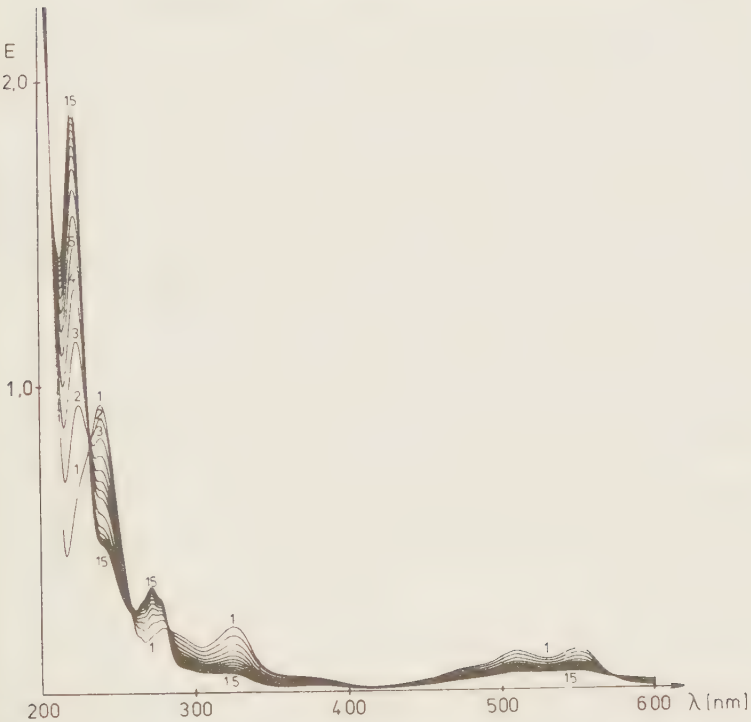


Abb. 1: Kinetisches Spektrum von $\text{PPD}(c_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}) + \text{KMnO}_4$
($c_0 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$); $T = 30 \text{ min}$; $\Delta t = 2 \text{ min}$; $d = 1 \text{ cm}$; $\text{pH} = 2$
Vergleichsküvette: $\text{HCl}(10^{-2} \text{ n})$

Man erkennt die Bildung von Aph bei 224 und 274 nm, das Verschwinden von PPD bei 240 nm, sowie das intermediäre Auftreten von SQDI bei 320 nm und im sichtbaren Bereich um 500 nm.

Zur Deutung wird folgende Arbeitshypothese (vgl. Schema 1, S.6) vorgeschlagen:

Ein Bruchteil des PPD wird von den vorhandenen Spuren des Oxidationsmittels in QDI überführt [8]. QDI deaminiert bei diesem pH-Wert rasch zum N-substituierten QMI [13] (k_{10}). Dieses reagiert sofort (die Deaminierung zum Q ist langsamer, k_{11}) mit dem vorhandenen PPD zu QDI und Aph (k_8). QDI deaminiert zum QMI etc. Es wird also über eine Art Pumpmechanismus das gesamte PPD in Aph überführt. Der vorläufige Endzustand ist nach einigen Stunden eine Lösung von Aminophenol mit Spuren von QMI. Dieses QMI kann nun weiter, wenn auch wesentlich langsamer, zum Q deaminieren (k_{11}) [14]. Dieses reagiert mit dem vorhandenen Aph (wenn auch sehr langsam bei pH = 2) zu QMI und H_2Q (k_5). QMI deaminiert zu Q etc. Als Bruttoreaktion erhält man schließlich die Umwandlung von Aph in H_2Q bei sehr langer Reaktionszeit (vgl. Schema 1 und Berechnung Abb. 44, S. 82). Grundsätzlich enthält also jede saure PPD-Lösung nach einiger Zeit Aph und in geringen Mengen H_2Q , da man Spuren von Oxidationsmittel (z.B. O_2) nie ganz ausschließen kann.

Die Bildung von Aph und H_2Q zeigt, daß PPD mit QMI und Aph mit Q reagiert, und legt somit die Vermutung nahe, daß allgemein Ox_i mit Red_j reagieren kann:



Man hat es also mit drei Redoxsystemen zu tun, die nacheinander durch irreversible Deaminierung von Ox ineinander übergehen.

Das Gleichgewichtssystem ist von der linken Seite $Ox_i + Red_j$ sowie von der rechten Seite $Red_i + Ox_j$ zugänglich.

für



und



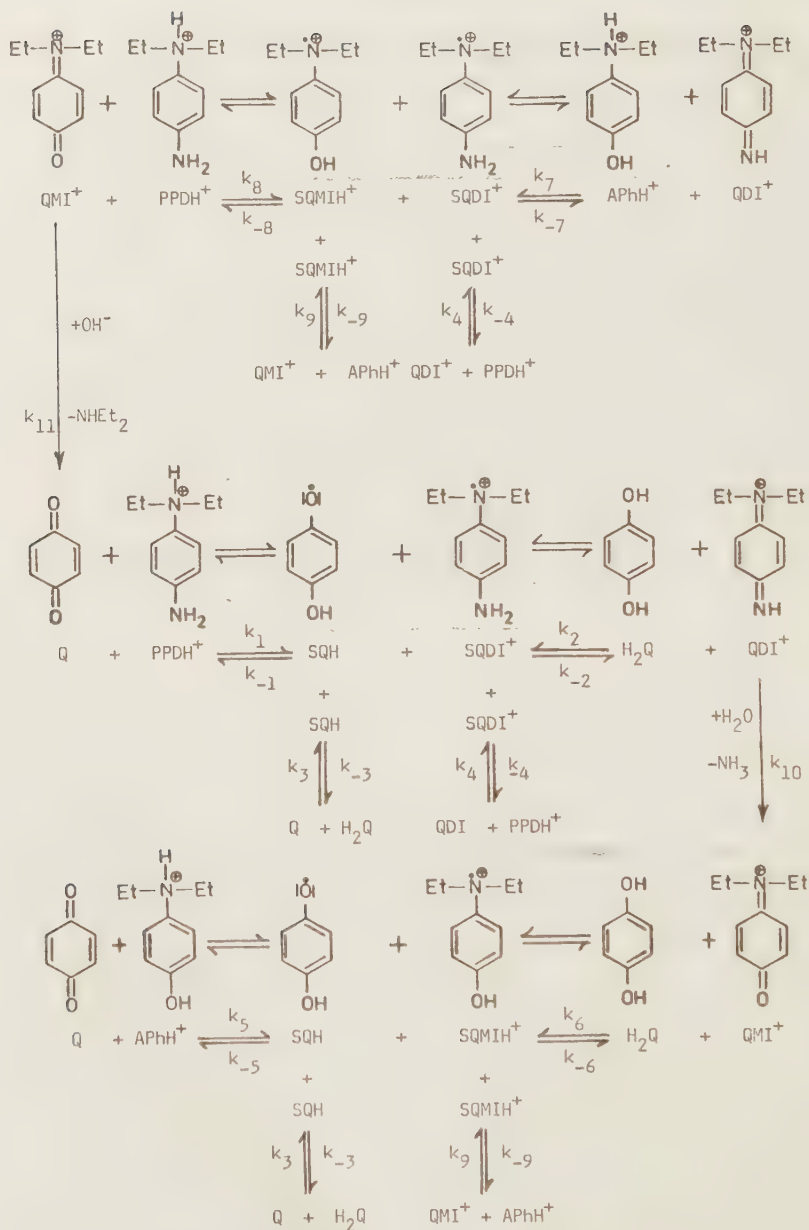
ergeben sich drei komplexe Gleichgewichtssysteme, die durch Deaminierung

von Ox (die Semiformen selbst deaminieren nicht [13]) miteinander gekoppelt sind.

In Schema 1 sind die gemischten Synproportionierungsgleichgewichte in der Horizontalen angeordnet und die einfachen in der Vertikalen. Das Schema ist für PPDH^+ , AphH^+ und H_2Q ($\text{pH} \approx 5$) formuliert. Bei höheren pH-Werten reagieren jedoch die deprotonierten Spezies. Die in Schema 1 verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Aph = p-Aminophenol; H_2Q = Hydrochinon; PPD = p-Phenylendiamin;
QDI = Chinondiimin; QMI = Chinonmonoimin; Q = Chinon; SQ = Semichinon;
SQMI = Semichinonmonoimin; SQDI = Semichinondiimin, wobei alle Spezies vom N,N-Diäthyl-paraphenylendiamin abgeleitet sind.

Ziel der Arbeit ist es, das in Schema 1 dargestellte Reaktionssystem zu verifizieren und Kinetik und Mechanismus (z.B. Ein- oder Zweielektronenübertragung) der Einzelschritte k_1 bis k_9 zu bestimmen.



Schema 1 : Die drei möglichen Gleichgewichtssysteme und ihre Kopplung durch Deaminierung

II. Experimentelles

II. 1. Verwendete Substanzen

N,N-Diäthyl-paraphenylendiaminsulfat, Hydrochinon und p-Benzochinon waren p.a. und stammten von Merck; Hydrochinon und Benzochinon wurden nach Sublimation verwendet; das N,N-Diäthyl-paraaminophenol wurde selbst dargestellt [33]. N,N-Diäthyl-chinonmonoimin wurde durch Oxidation von N,N-Diäthyl-paraphenylendiamin mit Cer(IV) bei pH = 2 und anschließender Deaminierung des gebildeten N,N-Diäthyl-chinondiimins dargestellt [33]; Chinonmonoimin hat zwar bei pH = 2 das Stabilitätsmaximum (vgl. Abb. 2), wurde aber für jede Messung (Dauer ca. 5 Minuten) frisch hergestellt. QDI wurde durch Oxidation von PPD mit J_2 bei pH = 6,5 in einer Strömungsapparatur dargese1tlt (vgl. Kap. II.3.). In Abb. 2 ist die pH-Abhängigkeit der Deaminierungsgeschwindigkeit von QDI und QMI gezeigt.

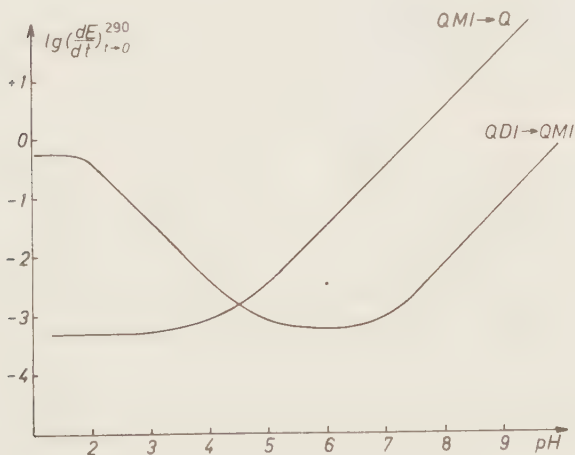


Abb. 2: Deaminierung von QDI und QMI; $c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $d = 1$ cm; die Deaminierung von QDI konnte nicht direkt bei 290 nm gemessen werden [13], wurde jedoch hier auf E_{290} umgerechnet.

Man ersieht aus Abb. 2, daß für die Darstellung von QMI pH-Werte kleiner vier und für die Darstellung von QDI pH-Werte um sechs am günstigsten sind, da hier die erzeugten Verbindungen am stabilsten sind. Das zur Darstellung von QDI verwendete Jod wurde wegen der besseren Löslichkeit als $J_2 \cdot 3KJ$ -Lösung angesetzt, das zur Darstellung von QMI verwendete Cer(IV)-sulfat als 1 m schwefelsaure Lösung verwendet. Beide Oxidationsmittel sowie die verwendeten Puffersubstanzen waren p.a. und stammten von Merck.

Alle verwendeten Substanzen wurden in destilliertem Wasser gelöst, das durch mehrmaliges, abwechselndes Evakuieren und Einleiten von N_2 (im Ultraschallbad) gas- und O_2 -frei gemacht wurde.

II. 2. Optische Spektren

Die zur Messung von Gleichgewicht und Kinetik nötigen optischen Spektren von allen beteiligten Stoffen sind sämtlich bekannt und in Abb. 3a-c dargestellt. Darin bedeutet --- die oxidierte, — die semioxydierte und ··· die reduzierte Form; - - - - stellt die protonierte Form von Red dar.

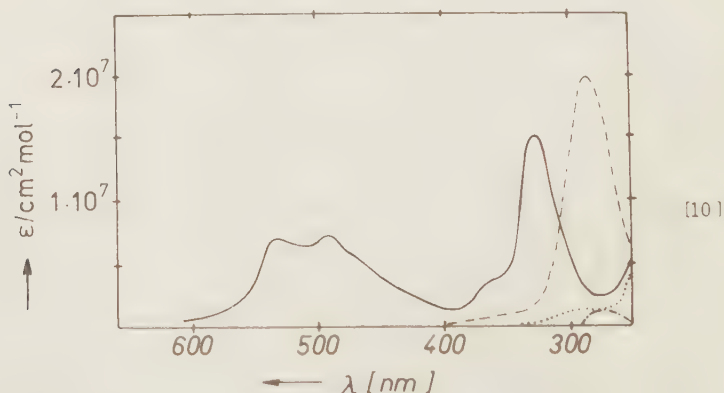
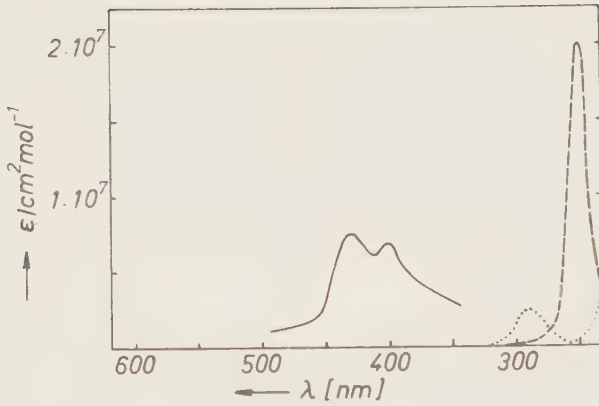
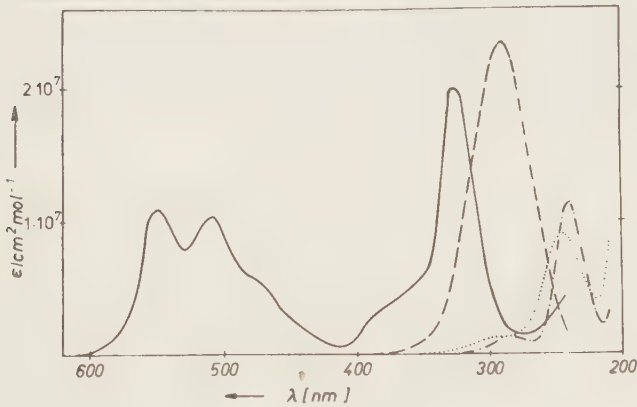


Abb. 3a: Optische Spektren des Systems QMI/SQMI/APh
(N,N-Diäthyl-Derivat)



[11]

Abb. 3b: Optische Spektren des Systems Q/SQ/H₂Q



[26]

Abb. 3c: Optische Spektren des Systems QDI/SQDI/PPD
(N,N-Diäthylderivat)

Aus den optischen Spektren ergeben sich die Meßwellenlängen für die einzelnen Systeme. Reaktionen bei denen Q beteiligt war, konnte am günstigsten bei 250 nm beobachtet werden, QDI und QMI bei 290 nm und

SQDI/SQMI bei 550 nm bzw. 500 nm.

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus (dE/dt) mußte berücksichtigt werden, daß bei 250 und 290 nm meist auch alle anderen, im System vorkommenden Stoffe absorbieren; es gilt $E = \sum c_i \cdot \epsilon_i \cdot d$.

Bei 250/290 nm mußte bei bestimmten Messungen die Absorption von J^- bzw. von Cer(III) berücksichtigt werden. Die Absorption der verwendeten Puffer konnte dagegen für $\lambda \geq 250$ nm vernachlässigt werden.

II. 3. Apparaturen

Für relativ langsame Reaktionen ($Q + \text{Red}$, und andere $\text{Ox} + \text{Red}$ bei niederen pH-Werten) konnte ein Zweistrahlsspektralphotometer (Unicam SP 1700 von Philips) mit einfacher Mischvorrichtung (Totzeit ca. 0,75 sec) verwendet werden. Schnelle Reaktionen wurden an einer Strömungsapparatur mit sechs Spritzen und fünf Mischkammern (Totzeit 5 ms) untersucht, mit der Mehrfachmischungen möglich sind und die somit erlaubt, kurzlebige Ausgangsstoffe darzustellen. So konnte z.B. QDI in der Strömungsapparatur in folgender Weise erzeugt werden (vgl. Abb. 4):

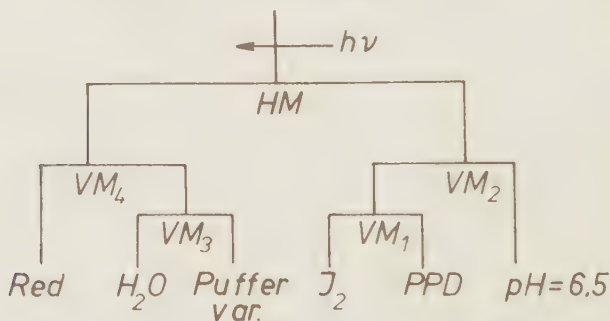


Abb. 4: Anordnung der Reaktionslösungen zur Darstellung von QDI und anschließender Messung der Reaktion $\text{QDI} + \text{Red}$ bei verschiedenen pH-Werten

In der Vormischkammer VM_2 wird PPD und J_2 mit dem Puffer vermischt. Zwischen VM_2 und der Hauptmischkammer HM entsteht QDI, dessen Bildung bei $pH = 6,5$ (Stabilitätsmaximum von QDI, vgl. Abb. 2) nach ca. 5 sec vollständig ist. Das so gebildete QDI kann dann in einem zweiten Hub [13] in der Hauptmischkammer HM mit Red gemischt und die Reaktion von $QDI + Red$ verfolgt werden. Die dazu nötige Anordnung der Lösungen und ihre Mischung ist in Abb. 4 zu sehen.

II. 4. Allgemeine Meßbedingungen

Alle Messungen wurden bei $25^{\circ}C$ und $I \sim 0,03$ in gepufferter Lösung durchgeführt; die Pufferkonzentration betrug $1,3 \cdot 10^{-2}$ M. Für $pH < 5$ wurde Citratpuffer, für $5 < pH < 8$ Phosphat- und für $pH\text{-Werte} > 8$ Boratpuffer verwendet. Die Ionenstärke wurde mit NaCl eingestellt. Die Ausgangskonzentrationen an Red und Ox waren jeweils gleich und bewegten sich zwischen 10^{-4} und 10^{-5} M.

Wegen der geringen Ionenstärke wurde der Einfluß von I auf den Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt und die jeweils in [] stehenden Aktivitäten wurden mit Konzentrationen gleichgesetzt. Der gemachte Fehler von ca. 15% ist in den angegebenen Fehlergrenzen (vgl. S. 48) berücksichtigt.

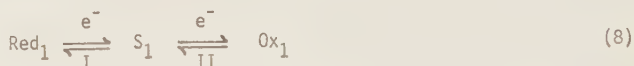
II. 5. Elektrochemische Messungen

Die Redoxpotentiale, die zur Berechnung der Thermodynamik der Systeme nötig sind (vgl. Kap. III), wurden an einer rotierenden Goldelektrode gemessen und aus der Stromspannungskurve entnommen [28].

III. Thermodynamik der Systeme

III. 1. Einfache Systeme

Die einfachen Systeme sind recht gut bekannt, da es sich um reversible elektrochemische Systeme handelt:



Die einzelnen Stufen I und II sind jedoch in wässriger Lösung beim verwendeten N,N-Diäthylderivat nicht auflösbar, da die Normalpotentiale E_I^0 und E_{II}^0 zu nahe beisammen liegen oder sogar E_{II}^0 negativer als E_I^0 ist (vgl. Abb. 5,6,7). Es kann nur das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ($\sim E_0$) für den Zweielektronenschritt



gemessen werden. Mit Hilfe der optisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten [10, 26]

$$K = [\text{S}_1]^2 / [\text{Red}_1][\text{Ox}_1] = \exp(E_{II}^0 - E_I^0)F/RT \quad (10)$$

kann jedoch E_I^0 und E_{II}^0 berechnet werden.

$$\text{Da} \quad \bar{E}_0 = (E_I^0 + E_{II}^0)/2 \quad \text{ist,} \quad (11)$$

sind die Normalpotentiale E_I^0 und E_{II}^0 einzeln anzugeben. K ist in Gl. (10) ohne Protonen formuliert; für einen speziellen pH-Wert erhält man K(pH) indem man die entsprechenden Normalpotentiale des gewünschten pH-Wertes verwendet.

Zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit von E_I^0 und E_{II}^0 sind die Protonierungskonstanten von Red, S und Ox nötig. Die Protonierungskonstanten K_S der Radikale S sind jedoch nur näherungsweise bekannt [11,66]; die Ungenauigkeit wird auf eine pH-Einheit geschätzt: $pK_S \pm 1\text{pH}$. Aus diesem Grund sind die Normalpotentiale für $\text{pH} < pK_S$ mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet.

III. 1. 1. pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von H_2Q/Q

Zur Kennzeichnung von Hydrochinon dient im folgenden der Index h. Aus dem bei hohen pH-Werten ($pH \gg pK_{1h}$) gemessenen Halbwellenpotential, das ungefähr gleich dem Normalpotential $\bar{E}_0$ des Zweielektronenschrittes (Gl. (9)) ist, und der Dismutationskonstanten K_3 folgt nach Gl. (10) und (11) der Wert der beiden Normalpotentiale der Einzelschritte ϵ_I^0 und ϵ_{II}^0 .

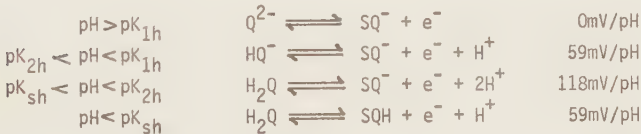
Für $pH = 12,3$ wird $\bar{E}_0 = (+93 \pm 20)mV$ vs. NHE [28] gemessen und $K_3 = [SQ^-]^2/[Q^{2-}] \cdot [Q] = 4$ [11,27]. Daraus ergeben sich die parallelen waagerechten Geraden (vgl. Abb. 5) im Abstand von 35 mV für $pH > pK_{1h}$. Mit Hilfe der Protonierungskonstanten

$$K_{2h} = [H_2Q]/[HQ^-] \cdot [H^+], \quad K_{1h} = [HQ^-]/[Q^{2-}] \cdot [H^+] \quad \text{und}$$

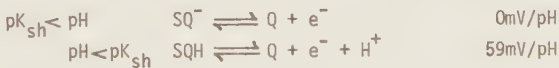
$$K_{sh} = [SQH]/[SQ^-] \cdot [H^+]$$

($pH_{2h} = 9,85$; $pK_{1h} = 11,4$; $pK_{sh} = 6$; [11,29]) wird daraus die pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale der Einzelschritte ϵ_I^0 und ϵ_{II}^0 für $pH < pK_{1h}$ berechnet.

Für ϵ_I^0 ergibt sich folgende pH-Abhängigkeit (vgl. Abb. 5):



und für ϵ_{II}^0 folgt:



Bildet man $(\epsilon_I^0 + \epsilon_{II}^0)/2$ so erhält man die bekannte pH-Abhängigkeit für den Zweielektronenschritt (gestrichelt in Abb. 5): $Q^{2-} \rightleftharpoons Q + 2e^-$; $HQ^- \rightleftharpoons Q + 2e^- + H^+$; $H_2Q \rightleftharpoons Q + 2e^- + 2H^+$ [61,62].

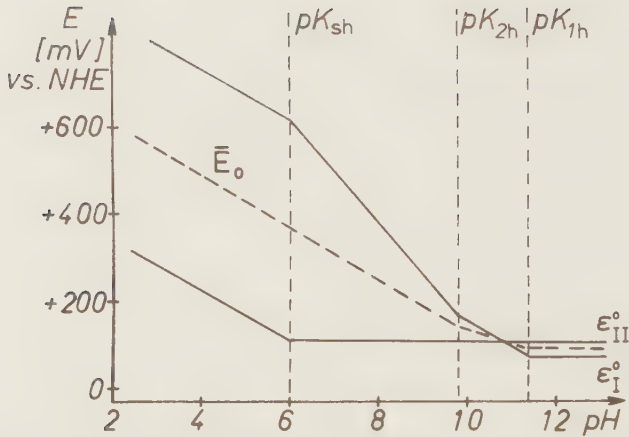


Abb. 5: pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von H_2Q/Q hier für $pK_{sh} = 6$; Im Bereich der pK -Werte sind die Kurven durch Geraden angenähert. $pK_{sh} \sim 4$ [62,75]

III. 1. 2. pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von PPD/QDI

PPD wird durch den Index p gekennzeichnet.

Analog Kap. III. 1. 1. erhält man die pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von PPD/QDI. Für $pH = 5$ ist $E_0 = (+521 \pm 8)$ mV vs. NHE [28], und $K_4 = [SQDI]^2 / [PPD] \cdot [QDI] = 3,2$ [26], wobei $PPP = PPD + PPDH^+ + PPDH_2^{2+}$. Das ergibt ein $E_{II}^0 - E_I^0$ von 30 mV. Mit den Protonierungskonstanten $K_{1p} = [PPDH^+] / [PPD] \cdot [H^+]$, $K_{2p} = [PPDH_2^{2+}] / [PPDH^+] \cdot [H^+]$ und $K_{Ox} = [QDIH^{2+}] / [QDI^+] \cdot [H^+]$ ($pK_{1p} = 8,0$; $pK_{2p} = 2,4$; $pK_{Ox} = 1,6$ [26,13]) ergibt sich folgende pH-Abhängigkeit für E_I^0 (Abb. 6):

$pH > pK_{1p}$	$PPD \rightleftharpoons SQDI^+ + e^-$	0 mV/pH
$pK_{2p} < pH < pK_{1p}$	$PPDH^+ \rightleftharpoons SQDI^+ + e^- + H^+$	59 mV/pH
$pH < pK_{2p}$	$PPDH_2^{2+} \rightleftharpoons SQDI^+ + e^- + 2H^+$	118 mV/pH

und für E_{II}^0 :

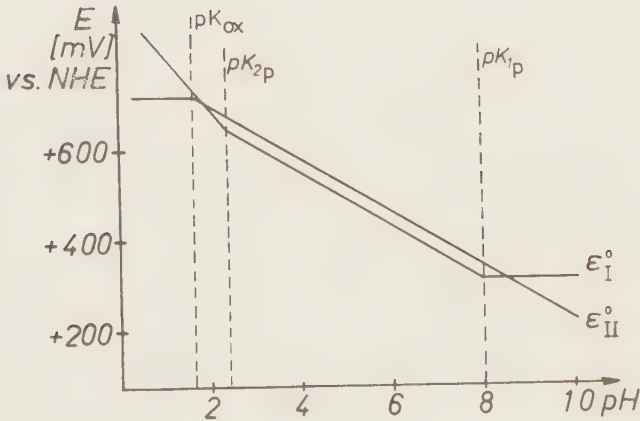


Abb. 6: pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von PPD/QDI

III. 1. 3. pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von Aph/QMI

p-Aminophenol wird durch den Index a gekennzeichnet.

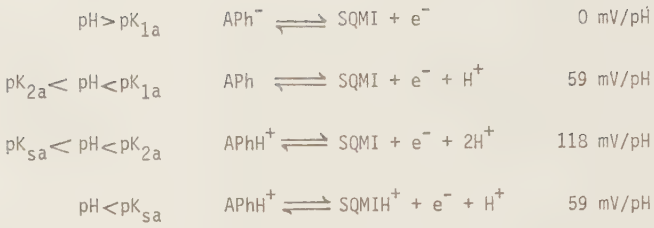
Die nötigen Meßgrößen zur Ermittlung der Normalpotentiale sind:

$$\bar{E}_0 = (+370 \pm 8) \text{ mV vs. NHE [28] bei pH = 7 und } K_9 = [\text{SQMI}]^2 / [\text{Aph}^-] \cdot [\text{QMI}^+] =$$

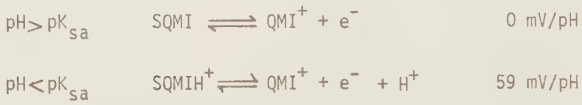
$3,1 \cdot 10^4$ bei pH = 11 [10]. Mit den Protonierungskonstanten

$$K_{2a} = [\text{AphH}^+] / [\text{Aph}] \cdot [\text{H}^+], \quad K_{1a} = [\text{Aph}] / [\text{Aph}^-] \cdot [\text{H}^+] \text{ und}$$

$$K_{sa} = [\text{SQMIH}^+] / [\text{SQMI}] \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{pK}_{2a} = 7,3; \text{pK}_{1a} = 10,4; \text{pK}_{sa} = 5 \pm 1 [10,66]) \text{ folgt für } E_I^0 \text{ (Abb. 7):}$$



für ϵ_{II}^0 :



Der Gesamtverlauf $\epsilon^0(\text{pH})$ ist in Abb. 7 dargestellt.

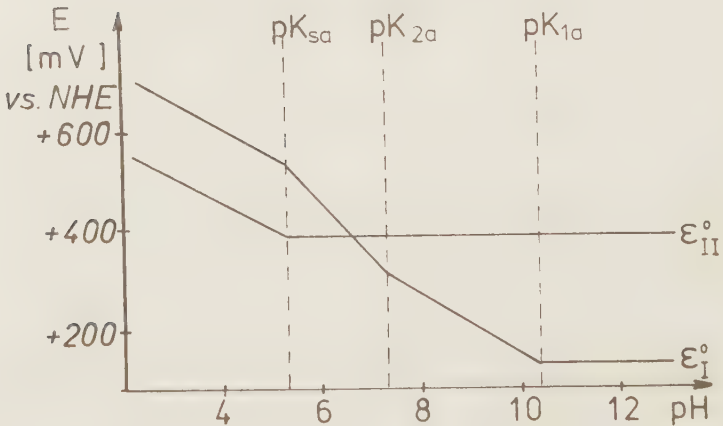
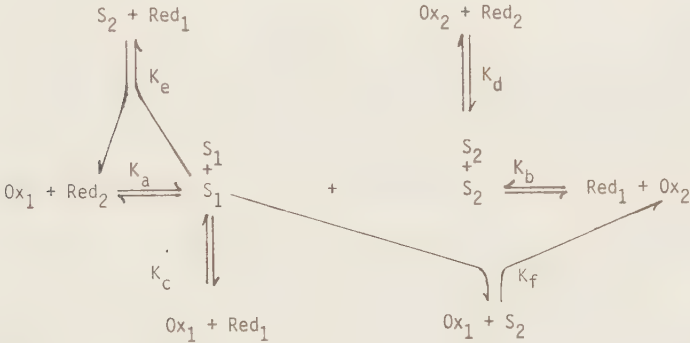


Abb. 7: pH-Abhängigkeit der Normalpotentiale von Aph/QMI
hier für $\text{pK}_{sa} = 5,3$.

III. 2. Gemischte Systeme

Wenn man die Kreuzreaktion $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ von zwei Reaktanden 1 und 2 betrachtet, die jeweils in den drei Oxidationsstufen Red/S/Ox vorliegen können, hat man es mit folgendem komplexen Gleichgewichtssystem zu tun [25]:



Schema 2: Allgemeine Formulierung für Eielektronenübertragung mit Reaktion von S mit Red/Ox

Die Gleichgewichtskonstanten in Schema 2 sind so definiert, daß die Radikale im Zähler stehen:

$$K_a - K_d: K_j = [\bar{\text{S}}_i] \cdot [\bar{\text{S}}_j] / [\bar{\text{Red}}_i] \cdot [\bar{\text{Ox}}_j] \text{ mit } i \neq j \text{ und } i=j \quad (12a)$$

$$K_e = [\bar{\text{S}}_2] \cdot [\bar{\text{Red}}_1] / [\bar{\text{Red}}_2] \cdot [\bar{\text{S}}_1]; \quad (12b)$$

$$K_f = [\bar{\text{S}}_2] \cdot [\bar{\text{Ox}}_1] / [\bar{\text{Ox}}_2] \cdot [\bar{\text{S}}_1]$$

Wie in Gl. (10) sind die Gleichgewichtskonstanten ohne Protonen formuliert. Die Konzentrationen der jeweils vorkommenden Spezies stellen also die Gesamtkonzentration $\bar{\text{Red}}_i = \text{Red}_i + \text{Red}_i\text{H}^+ + \text{Red}_i\text{H}_2^{2+}$,

$\bar{\text{S}}_i = \text{S}_i + \text{S}_i\text{H}^+$ und $\bar{\text{Ox}}_i = \text{Ox}_i + \text{Ox}_i\text{H}^+$ dar.

Die Gleichgewichtskonstanten K_a bis K_f sind nicht unabhängig voneinander, es gilt vielmehr:

$$K_a \cdot K_f = K_d \quad (13)$$

$$K_b \cdot K_e = K_d \quad (14)$$

$$K_a \cdot K_b = K_c \cdot K_d \quad (15)$$

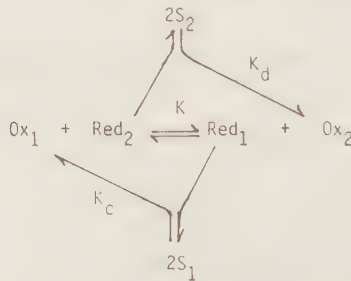
Um das gesamte System beschreiben zu können, sind also lediglich die drei unabhängigen Gleichgewichtskonstanten $K = K_b/K_a$, K_c und K_d nötig, sowie die folgenden Bilanzgleichungen für Stoffe und Ladungen:

$$c_1 = [\overline{\text{Red}}_1] + [\overline{\text{S}}_1] + [\overline{\text{Ox}}_1] \quad (16)$$

$$c_2 = [\overline{\text{Red}}_2] + [\overline{\text{S}}_2] + [\overline{\text{Ox}}_2] \quad (17)$$

$$[\overline{\text{Red}}_1] + [\overline{\text{Red}}_2] = [\overline{\text{Ox}}_1] + [\overline{\text{Ox}}_2] \quad (18)$$

Diese reduzierte Darstellungsweise mit drei unabhängigen Gleichgewichtskonstanten entspricht der Formulierung als Zweielektronenschritt:



Schema 3: Allgemeine Formulierung für Zweielektronenübertragung

Daß die Gleichgewichte K_e und K_f bei ähnlichen Systemen existieren, haben mehrere Autoren [31, 32, 62, 64, 65] gezeigt; K_e und K_f können aber wegen der Beziehungen (13) und (14) bei allen folgenden thermodynamischen Betrachtungen außer acht gelassen werden. Mit Hilfe der drei

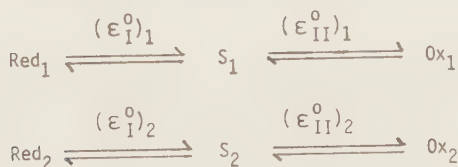
unabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_a , K_b , K_c (Gl. (12a) sowie der Gl. (16), (17) und (18) erhält man zwei Gleichungen für die zwei unbekannten Konzentrationen $[\overline{Ox}_1]$ und $[\overline{Red}_1]$:

$$c_2 \left(\frac{K_a \cdot [\overline{Ox}_1]}{K_b \cdot [\overline{Red}_1]} - 1 \right) + [\overline{Ox}_1] - [\overline{Red}_1] + \frac{K_a}{K_b} \cdot [\overline{Ox}_1] ([\overline{Ox}_1]/[\overline{Red}_1] - 1) - K_a \left(\frac{K_c \cdot [\overline{Ox}_1]}{[\overline{Red}_1]} \right)^{1/2} \cdot ([\overline{Red}_1] - [\overline{Ox}_1]) = 0 \quad (19)$$

$$c_1 - [\overline{Ox}_1] - [\overline{Red}_1] - \left(\frac{[\overline{Ox}_1] \cdot [\overline{Red}_1]}{K_c} \right)^{1/2} = 0 \quad (20)$$

Aus den Gleichungen (19) und (20) lassen sich die Konzentrationen von $\overline{Red}_1$ und $\overline{Ox}_1$ berechnen und mit Hilfe der Gleichungen (12), (16), (17) und (18) die restlichen vier Konzentrationen.

Von den zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen notwendigen Konstanten sind nur die Dismutationskonstanten K_c und K_d bekannt (z.B. aus elektrochemischen und optischen Messungen [10, 11, 26, 27]), die Konstanten K_a und K_b dagegen nicht (k_{-a} und k_{-b} sind nicht meßbar; vgl. Kap. IV, 3.1.). K_a und K_b können jedoch aus den Normalpotentialen $(\epsilon_I^0)_1$, $(\epsilon_{II}^0)_1$, $(\epsilon_I^0)_2$, $(\epsilon_{II}^0)_2$ der Eielektronenschritte beider Stoffe 1 und 2 berechnet werden:



Hieraus folgt:

$$K_a = [\overline{S}_1] \cdot [\overline{S}_2] / [\overline{Ox}_1] \cdot [\overline{Red}_2] = \exp - ((\epsilon_I^0)_2 - (\epsilon_{II}^0)_1) F/RT \quad (21)$$

$$K_b = [\overline{S}_1] \cdot [\overline{S}_2] / [\overline{Ox}_2] \cdot [\overline{Red}_1] = \exp - ((\epsilon_I^0)_1 - (\epsilon_{II}^0)_2) F/RT \quad (22)$$

$$K_c = [\overline{S}_1]^2 / [\overline{Ox}_1] [\overline{Red}_1] = \exp + ((\epsilon_{II}^0)_1 - (\epsilon_I^0)_1) F/RT \quad (23)$$

Der Zusammenhang der allgemeinen Gleichgewichtskonstanten K_a bis K_c in Schema 2 mit den speziellen Konstanten in Schema 1 ist in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1 Zusammenhang zwischen den Konstanten in Schema 1 (S. 6) und 2 (S. 17)

Gleichgewichts- konstante Schema 2	Schema 1: $Ox_1 + Red_2$		
	Q + PPD	Q + Aph	QMI + PPD
K_a	K_1	K_5	K_8
K_b	K_2	K_6	K_7
K_c	K_3	K_3	K_9
K_d	K_4	K_9	K_4
K_e	K_4/K_2	K_9/K_6	K_4/K_7
K_f	K_4/K_1	K_9/K_5	K_4/K_8

III. 3. pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der einfachen und gemischten Synproportionierungsgleichgewichte

Die pH-Abhängigkeiten der Gleichgewichtskonzentrationen sind sehr nützlich, um das spezielle Verhalten der einzelnen Systeme verstehen zu können. So kann man z.B. geeignete Reaktionsbedingungen wählen, um die gewünschten Gleichgewichtskonzentrationen genügend groß zu machen, oder um ein System möglichst stabil zu halten; ein System ist um so stabiler, je langsamer die Deaminierung von QDI und QMI (vgl. Abb. 2) ist und je kleiner deren Gleichgewichtskonzentrationen im System sind (vgl. Abb. 10,11,12).

III. 3. 1. Einfache Synproportionierungsgleichgewichte

Aus den bekannten Gleichgewichtskonstanten [10, 11, 26]

$$K_4 = [SQDI^+]^2/[PPD][QDI^+][H^+], \quad K_9 = [SQMI]^2[H^+]/[Aph][QMI^+] \text{ und}$$

$$K_3 = [SQ^-]^2/[Q^{2-}][Q] \text{ lassen sich die in Abb. 8 gezeigten Radikal-}$$

konzentrationen als Funktion des pH bei gleichen Ausgangskonzentrationen an Ox und Red berechnen.

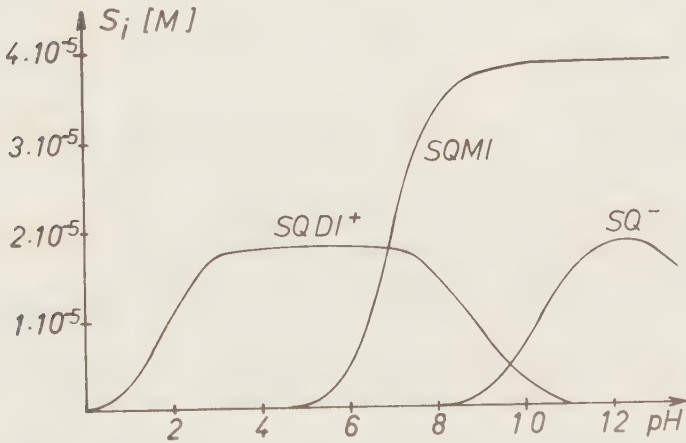


Abb. 8: Maximale Radikalkonzentration S_i im Synproportionierungsgleichgewicht $Ox_i + Red_i \rightleftharpoons 2S_i$ in Abh. vom pH-Wert mit $[Ox_i]_0 = [Red_i]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ M

In Abbildung 9 sind die Konzentrationsverhältnisse von Red/S/Ox in Abhängigkeit der relativen, auf die Ausgangskonzentration an Red bezogenen, Konzentration an oxidierte Form bei zwei verschiedenen pH-Werten für das System $QMI + APh \rightleftharpoons 2SQMI$ dargestellt; die anderen Systeme verhalten sich analog.

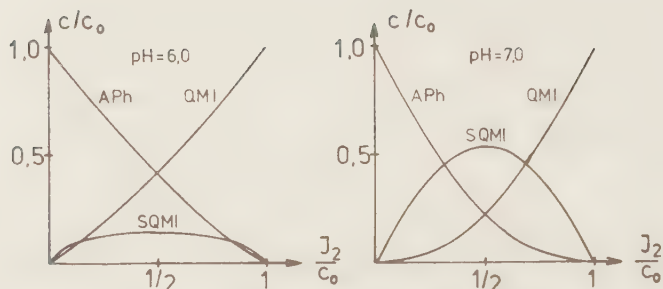


Abb. 9: Gleichgewichtskonzentrationen von Red/S/Ox im System $\text{QMI} + \text{Aph} \rightleftharpoons 2\text{SQMI}$ bei zwei verschiedenen pH-Werten. $c_0 = [\text{Aph}]$ vor der Jodzugabe; durch Zugabe von $[\text{J}_2]$ var. erzeugt man unterschiedliche Konzentrationen an APh, QMI, SQMI.

III. 3. 2. Gemischte Synproportionierungsgleichgewichte

Nachdem die Normalpotentiale der Einelektronenschritte in Abhängigkeit vom pH bekannt sind (vgl. Kap. III. 1.), lassen sich nach Kap. III. 2. die Gleichgewichtskonzentrationen der gemischten Synproportionierungsgleichgewichte berechnen. In den Abb. 10, 11 und 12 ist die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der Systeme $\text{Q} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{QDI}$, $\text{Q} + \text{Aph} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$ und $\text{QMI} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{Aph} + \text{QDI}$ für gleiche Ausgangskonzentrationen von Red und Ox dargestellt.

Es fällt auf, daß der Konzentrationsverlauf von SQ, SQMI und SQDI der gemischten Synproportionierungsgleichgewichte in Abb. 10, 11, 12 qualitativ dem Konzentrationsverlauf der Radikale der einfachen Synproportionierungsgleichgewichte in Abb. 8 entspricht.

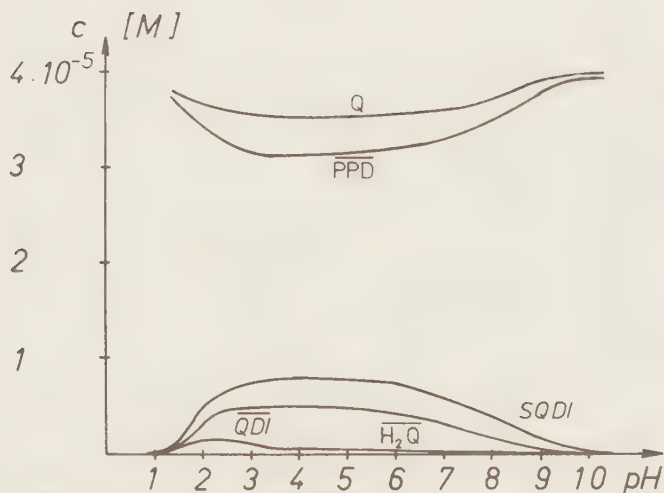


Abb. 10: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH
im System $Q + PPD \rightleftharpoons H_2Q + QDI$ mit $[Q]_0 = [PPD]_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$;
 $6 \cdot 10^{-7} (pH=10) > [SQ] > 10^{-10} (pH=2) M$
 $\overline{Red} = Red + RedH + RedH_2$; $\overline{QDI} = QDI^+ + QDIH^{2+}$

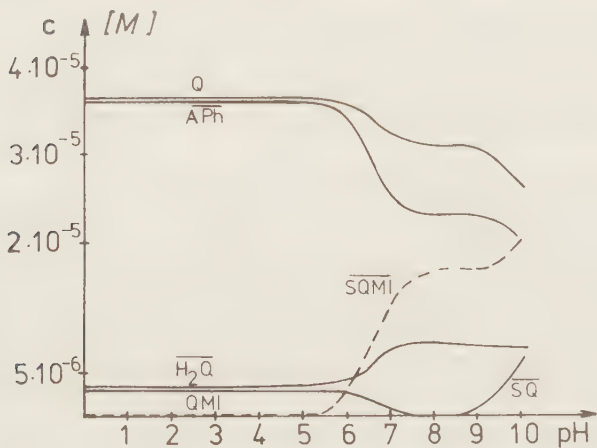


Abb. 11: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH
im System $Q + Aph \rightleftharpoons H_2Q + QMI$ mit $[Q]_0 = [Aph]_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$;
 $\overline{Red} = Red + RedH + RedH_2$ und $\overline{SQMI} = SQMI + SQMIH^+$

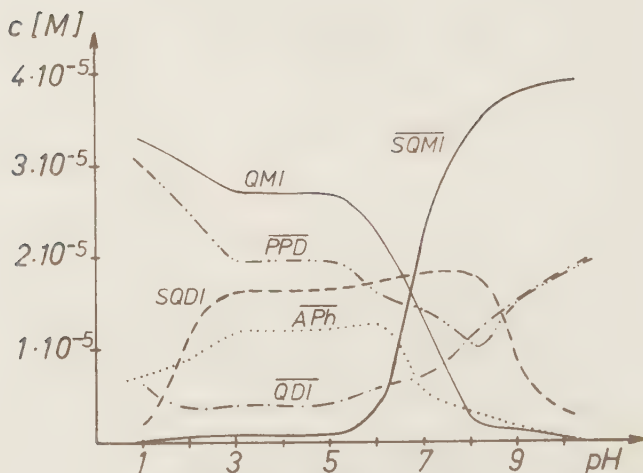


Abb. 12: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH im System $QMI+PPD \rightleftharpoons APh+QDI$, für $pK_{sa}=4,7$ mit $[QMI]_0 = [PPD]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $\overline{Red} = Red + RedH + RedH_2$; $\overline{SQMI} = SQMI + SQMIH^+$; $\overline{QDI} = QDI^+ + QDIH^{2+}$

III. 4. Kinetische Bestimmung der Gleichgewichtslage

In Abb. 13 ist am Beispiel der Hin- und Rückreaktion $QDI+H_2Q \rightleftharpoons PPD+Q$ gezeigt, daß nach einer gewissen Zeit der gleiche Zustand für beide Reaktionen erreicht wird (Korrektur der Extinktion bei 250 nm nötig, da hier J^- absorbiert, das durch Darstellung von QDI aus PPD mit J_2 entstanden ist). Man erkennt jeweils einen schnellen und einen langsamen Teil der Reaktion. Der schnelle Abschnitt, der bei 550 nm im Falle $QDI+H_2Q$ über ein Maximum führt, entspricht dabei der Gleichgewichtseinstellung, der langsamere (hier annähernd konstante) Teil der sich anschließenden Deaminierung. Bei 250 nm beobachtet man hauptsächlich die Bildung bzw. Abnahme von Q, bei 290 nm die Bildung bzw. Abnahme von QDI und bei 550 nm das Entstehen von SQDI.

Die Gleichgewichtsmessung fand bei pH = 6,3 statt, da hier QDI das Stabilitätsmaximum (vgl. Abb. 2) hat. Die optimale Anpassung an die gemessenen Konzentrationen erhält man für folgende Potentiale (vgl. Abb. 5 u. 6), die gut innerhalb der Fehlergrenzen liegen:

$$(\epsilon_{II}^0)_1 = +110; (\epsilon_I^0)_1 = +590; (\epsilon_{II}^0)_2 = +466; (\epsilon_I^0)_2 = +438$$

(Index 1 = H₂Q/Q; 2 = PPD/QDI)

Daraus ergeben sich folgende Gleichgewichtskonstanten (Gl. (21) bis (23)):

$$K_1 = 2,81 \cdot 10^{-6}; K_2 = 7,98 \cdot 10^{-3}; K_3 = 7,52 \cdot 10^{-9}; K_4 = 2,94$$

mit denen sich die Gleichgewichtskonzentrationen berechnen lassen (vgl. Kap. III. 2.)

$$\begin{array}{ll} [Q] = 3,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} & [Q] \text{ (gemessen)} = (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [\overline{H_2Q}] = 2,44 \cdot 10^{-6} \text{ M} & \\ [\overline{SQ}] = 8 \cdot 10^{-10} \text{ M} & \\ [SQDI] = 4,49 \cdot 10^{-6} \text{ M} & [SQDI] \text{ (gemessen)} = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ [\overline{QDI}] = 1,92 \cdot 10^{-7} \text{ M} & \\ [\overline{PPD}] = 3,53 \cdot 10^{-5} \text{ M} & [Ox]_0 = [Red]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

Der Zeitverlauf bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ist schematisch, mit anfangs gedehnter Zeitachse in Abb. 13b wiedergegeben.

In Abb. 13 erkennt man, daß bei der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion QDI+H₂Q bei 550 nm ein Maximum durchlaufen wird. Das ist darauf zurückzuführen, daß hier der Mechanismus mit Zweielektronenschritt vorliegt (vgl. Abb. 47), und daß mehr als 50% des QDI von H₂Q reduziert wird.

Zu Beginn der Reaktion betragen die relativen Konzentrationen QDI = 1 und PPD = 0. H₂Q reduziert QDI zu PPD und SQDI bildet sich durch Synproportionierung aus QDI und PPD. Die Konzentration von QDI nimmt ab,

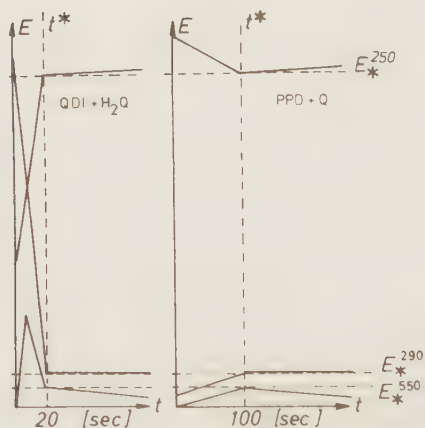
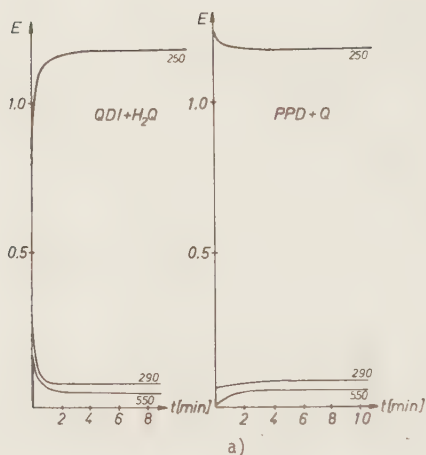


Abb. 13: Einstellung der Gleichgewichte ausgehend von QDI + H₂Q bzw. PPD + Q und anschließende Deaminierung; (a gemessen; b schematisch); pH = 6,3; d = 1 cm, [Ox]₀ = [Red]₀ = 4 · 10⁻⁵ M
Index* bedeutet Gleichgewicht
 $\lambda_{\max}(Q, QDI, SQDI) = 250, 290, 550 \text{ nm}$

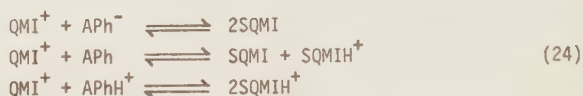
die von PPD zu, ebenso die Konzentration von SQDI, bis beim Verhältnis $QDI/PPD = 1$ (die Hälfte des ursprünglich vorhandenen QDI ist durch H_2Q reduziert) ein Maximum der SQDI-Konzentration durchlaufen wird (vgl. Abb. 9). Die Höhe des Maximums hängt vom pH-Wert ab und von der Schnelligkeit mit der sich das Synproportionierungsgleichgewicht $QDI + PPD \rightleftharpoons 2SQDI$ einstellt. Die maximal mögliche Höhe wird nur erreicht, wenn dieses Gleichgewicht immer eingestellt ist.

IV. Kinetik

IV. 1. Kinetik der einfachen Synproportionierungsgleichgewichte

IV. 1. 1. Die Geschwindigkeitskonstanten des Synproportionierungs- gleichgewichtes $QMI + APh \rightleftharpoons 2SQMI$

Für die Hinreaktion $QMI + APh \xrightarrow{k_g} 2SQMI$ wird eine Parallelreaktion von QMI^+ mit $APhH^+/APh/APh^-$ angenommen, für die Rückreaktion $2SQMI \rightarrow APh + QMI$ (k_{-g}) eine Parallelreaktion von $SQMI/SQMIH^+$ jeweils mit sich selbst und für mittlere pH-Werte miteinander.



Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ist auf ein kleines pH-Intervall beschränkt. So kann die Hinreaktion k_g nur für $pH > 6$ gemessen werden, da für $pH < 6$ das Gleichgewicht extrem auf der Seite von $QMI + APh$ (vgl. Abb. 8) liegt und daher keine Reaktion zu beobachten ist. Auch für $pH \approx 7,5$ ist eine Messung nicht mehr möglich, da hier die Reaktion bereits zu schnell ist; eine Verringerung der Konzentration war nicht mehr möglich, da die beobachtete Extinktion zu klein wurde.

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten k_{-g} der Rückreaktion geschieht durch pH-Sprung von hohen auf tiefere pH-Werte: man oxidiert APh bei $pH = 8,6$ an und es stellt sich das Gleichgewicht $2SQMI \rightleftharpoons QMI + APh$ ein, das bei $pH = 8,6$ weitgehend auf der linken Seite (vgl. Abb. 8) liegt. Durch pH-Sprung auf kleinere pH-Werte verschiebt man das Gleichgewicht nach rechts und die Reaktion $2SQMI \rightarrow QMI + APh$ läuft ab und kann gemessen werden. Bedingt durch diese Meßmethode liegt der zugängliche Bereich für die Messung der Disproportionierung bei $pH \approx 8$, da bei pH-Sprung von 8,6 auf $pH > 8$ sich die Gleichgewichtslage nicht ändert (vgl. Abb. 8).

Die nach dieser Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung stellen einen unteren Grenzwert dar, da die Rückreaktion $QMI + APh \rightarrow 2SQMI$ die Abnahme an $SQMI$ verringert. Bei $pH = 8,6$ ist

jedoch $[SQMI] \sim 10 [QMI] = 10 [Aph]$ (vgl. Abb. 8) und somit der Fehler klein.

Das pH-Intervall für die Messung der Syn- und Disproportionierungsreaktion beträgt also $6 \leq pH \leq 7,5$. Die pH-Abhängigkeit für $pH < 6$ und $pH > 7,5$ kann jedoch aus der pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_g und den extrapolierten pH-Abhängigkeiten der Syn- und Disproportionierungsreaktionen näherungsweise ermittelt werden: $K_g(pH) = K_g(pH)/k_{-g}(pH)$ (vgl. Abb. 14, 15).

Über die pH-Bereiche in denen $AphH^+/Aph/Aph^-$ und $SQMIH^+/SQMI$ reagieren ist nichts bekannt, man kann die pH-Bereiche jedoch aus anderen Messungen abschätzen (vgl. Abb. 26 und 30). Es wird angenommen, daß $AphH^+$ ab $pH < 4$, Aph^- ab $pH > 7$, $SQMIH^+$ ab $pH < 5,5$ und $SQMI$ ab $pH > 7,5$ reagiert. Formal läßt sich aber eine einzige Gleichgewichtskonstante ansetzen.

Mit $[Aph] = [AphH^+] + [Aph] + [Aph^-]$, $[SQMI] = [SQMIH^+] + [SQMI]$, $[QMI] = [QMI^+]$ und den Protonierungskonstanten K_{1a} , K_{2a} , K_{sa} (vgl. Kap. III. 1. 3.) ist:

$$K_g = \frac{[SQMI]^2 \cdot [H^+]}{[QMI^+] \cdot [Aph]} = \frac{[SQMI]^2}{[QMI] \cdot [Aph]} \cdot \frac{(1+K_{2a} \cdot [H^+] + 1/K_{1a} \cdot [H^+]) \cdot [H^+]}{(1+K_{sa} \cdot [H^+])^2} \quad (25)$$

Das ergibt folgende pH-Abhängigkeit für K_g :

$$pH > pK_{1a}: K_g = \frac{[SQMI]^2}{[QMI] \cdot [Aph]} \cdot \frac{1}{K_{1a}} = K_g(pH)/K_{1a} \quad pH\text{-unabhängig} \quad (26)$$

$$\text{mit } K_g(pH) = [SQMI]^2 / [QMI][Aph]$$

$$pK_{2a} < pH < pK_{1a}: K_g = \frac{[SQMI]^2}{[QMI] \cdot [Aph]} \cdot [H^+] \quad pH\text{-abhängig mit } m = 1 \quad (27)$$

$$pH < pK_{sa}: K_g = \frac{[SQMI]^2}{[QMI] \cdot [Aph]} \cdot K_{2a}/K_{sa}^2 \quad pH\text{-unabhängig} \quad (28)$$

für $pK_{sa} < pH < pK_{2a}$ folgt eine komplizierte pH-Abhängigkeit, die berechnet werden muß:

$$K_g = \frac{[SQMI]^2}{[QMI] \cdot [Aph]} \cdot \frac{(1+K_{2a} \cdot [H^+]) \cdot [H^+]}{(1+K_{sa} \cdot [H^+])^2} \quad (29)$$

Die pH-Abhängigkeit von Gl. (26), (27), (28) und (29) sind in Abb. 15 dar-

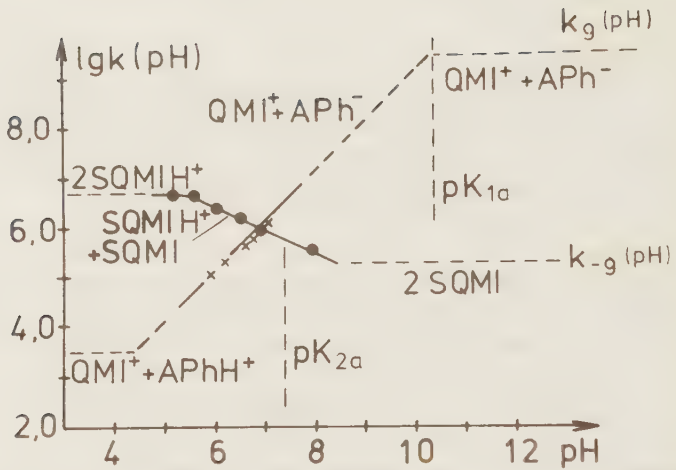


Abb. 14: pH-Abhängigkeit der Hin- und Rückreaktion $QMI + APh \xrightleftharpoons[k_{-g}(pH)]{k_g(pH)} 2SQMI$
x und o Meßpunkte; --- extrapoliert

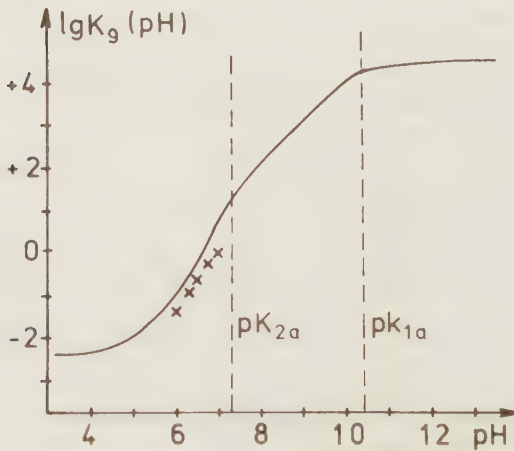


Abb. 15: pH-Abhängigkeit der Synproportionierungskonstante $K_g(pH)$ im System $QMI + APh \rightleftharpoons 2SQMI$, berechnet nach Gl. (25) mit $pK_{sa} = 5,3$; $x = k_g(pH)/k_{-g}(pH)$ aus Abb. 14

gestellt. K_g wurde aus optischen Messungen der SQMI-Gleichgewichtskonzentration berechnet und beträgt $1,23 \cdot 10^{-6}$.

In Abb. 14 stellen die ausgezogenen Kurven das durch Messung zugängliche pH-Intervall dar, die extrapolierten pH-Abhängigkeiten sind gestrichelt dargestellt. Unter der Annahme, daß für $\text{pH} > 7$ Aph^- und für $\text{pH} < 4$ AphH^+ an der Synproportionierungsreaktion beteiligt sind und für $\text{pH} > 7$ SQMI sowie für $\text{pH} < 5$ SQMIH^+ die Disproportionierungsreaktion bestimmen, erhält man die gestrichelten Geraden (SQMIH^+ reagiert schneller als SQMI). Dabei wurde bei der Parallelreaktion von Aph/Aph^- angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstanten so beschaffen sind, daß sich ein nahtloser Übergang bei $\text{pH} = \text{pK}_{2a}$ ergibt (vgl. Abb. 23). Entnimmt man aus Abb. 14 $k_g(\text{pH})$ und $k_{-g}(\text{pH})$ und bildet den Quotienten, so stellt man fest, daß

$$K_g(\text{pH}) = k_g(\text{pH})/k_{-g}(\text{pH}) \quad (30)$$

qualitativ erfüllt ist (Kreuze in Abb. 15).

Der Quotient aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_g/k_{-g} ist im Vergleich zum berechneten K_g um Faktor 2-5 zu klein. Der Grund liegt darin, daß die Reaktion von $\text{QMI} + \text{Aph}$ bei $\text{pH} = 7$ schon sehr schnell ist und das experimentell ermittelte k_g einen unteren Grenzwert darstellt, der durch das verwendete Auswertungsverfahren bedingt ist (Abb. 16).

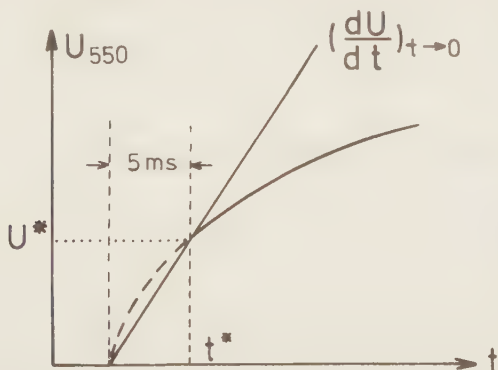


Abb. 16: Extrapolationsverfahren bei sehr schnellen Reaktionen;

U = Spannung; der gestrichelte Verlauf ist übertrieben dargestellt

In Abb. 16 ist eine Spannungs-Zeitkurve, die mit der Strömungsapparatur aufgenommen wurde, zu sehen. Von $t=0$ bis t^* ist der experimentell bedingte Vorlauf (Waagerechte) zu sehen, bevor die Reaktion sichtbar einsetzt. Die Extinktion beträgt nicht null, sondern $E^*(E^* = \lg \frac{\Delta U_0}{U_0} [9])$, da während der Totzeit der Apparatur (aus Strömungsgeschwindigkeit und Geometrie der Apparatur auf 5 ms berechnet) die Reaktion schon fortgeschritten ist. Geht man von t^* um 5 ms zurück, so erhält man den wahren Zeitnullpunkt für die beobachtete Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante, die aus der extrapolierten Geraden resultiert, ist immer kleiner als es dem wirklichen Reaktionsverlauf für $t \rightarrow 0$ (gestrichelt in Abb. 16) entspricht.

IV. 1. 2. Die Geschwindigkeitskonstanten des Synproportionierungs- gleichgewichtes $QDI+PPD \rightleftharpoons 2SQDI$

Es wird zunächst die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_4(\text{pH})$ diskutiert, die in Abb. 17 dargestellt ist. Sie wurde mit dem Ansatz $K_4 = [SQDI]^2 / [QDI][PPD][H^+]$ wie folgt gewonnen: mit Hilfe der Gesamtkonzentrationen $[PPD] = [PPD] + [PPDH^+] + [PPDH_2^{2+}]$ und $[QDI] = [QDI^+] + [QDIH^{2+}]$ sowie den Protonierungskonstanten K_{1p} , K_{2p} und K_{0x} (vgl. Kap. III. 1. 2.) erhält man:

$$K_4 = \frac{[SQDI]^2}{[QDI][PPD]} \cdot (1+K_{1p} \cdot [H^+] (1+K_{2p} \cdot [H^+])) (1+K_{0x} \cdot [H^+]) / [H^+] \quad \text{und}$$

mit $K_4(\text{pH}) = [SQDI]^2 / ([QDI][PPD])$ folgt

$$K_4(\text{pH}) = K_4 \cdot [H^+] / (1+K_{1p} \cdot [H^+] (1+K_{2p} \cdot [H^+])) (1+K_{0x} \cdot [H^+]) \quad (31)$$

wobei $K_4 = 3,1 \cdot 10^8$ [26] ist.

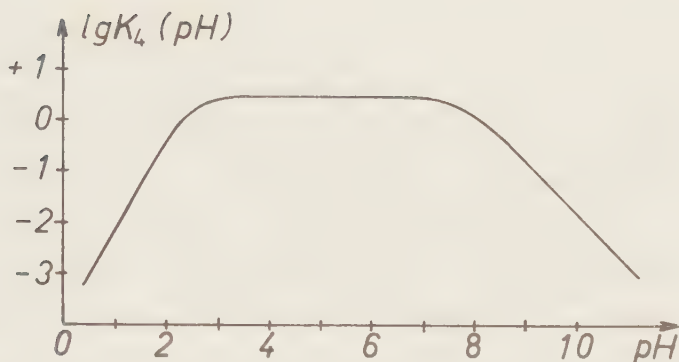
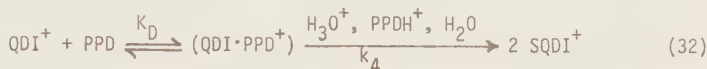


Abb. 17: pH-Abhängigkeit der Synproportionierungskonstante $K_4(\text{pH})$ im System $\text{QDI} + \text{PPD} \rightleftharpoons 2\text{SQDI}$

Nach dieser thermodynamischen Betrachtung wenden wir uns nun der Kinetik zu.

Nach [9, 17] ist die Hinreaktion $\text{QDI} + \text{PPD} \xrightarrow{k_4} 2\text{SQDI}$ durch allgemeine Säurekatalyse gekennzeichnet, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Proton von H_3O^+ , PPDH^+ bzw. H_2O auf ein Dimeres übertragen wird:



Die Rückreaktion $2\text{SQDI} \xrightarrow{k_{-4}} \text{QDI} + \text{PPD}$ ist wie die Hinreaktion pufferabhängig; man kann daher annehmen, daß sie analog zur Säurekatalyse der Hinreaktion basenkatalysiert ist. Als Basen können H_2O , OH^- und PPD selbst fungieren:



Wie in Kap. IV. 1. 1. beschrieben, kann die Geschwindigkeitskonstante k_{-4} der Disproportionierung nur in bestimmten pH-Intervallen gemessen werden. Durch pH-Sprung von $\text{pH} = 5$ auf höhere und tiefere pH-Werte ($\text{pH} > 8$ und $\text{pH} < 2$; vgl. Abb. 8, S. 21) wird das Gleichgewicht $\text{QDI} + \text{PPD} \rightleftharpoons 2\text{SQDI}$ nach links verschoben und die ablaufende Reaktion $2\text{SQDI} \rightarrow \text{QDI} + \text{PPD}$ gemessen. Der Fehler, der bei der Bestimmung von k_{-4} durch die gleichzeitig ablaufende Reaktion $\text{QDI} + \text{PPD} \rightarrow 2\text{SQDI}$ gemacht

wird, ist kleiner als Faktor 2, wie eine numerische Berechnung zeigt (vgl. Kap. V.2.). In dieser werden die Gleichgewichtskonzentrationen von PPD/SQDI/QDI bei pH = 5 (vgl. Abb. 8) als Ausgangskonzentrationen für die kinetische Berechnung verwendet und mit einer Rechnung verglichen, in der [PPD] und [QDI] (t=0) gleich null gesetzt werden.

Um die Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_{-4} , die 3. Ordnung sind, besser mit den in dieser Arbeit vorkommenden Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung vergleichen zu können, werden sie formal in Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung umgewandelt und als solche in Abb. 18 dargestellt.

Diese Umwandlung in eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung geschieht folgendermaßen:

a) Hinreaktion k_4

Nach Gl. (32) handelt es sich um eine Parallelreaktion von $\text{H}_3\text{O}^+/\text{PPDH}^+/\text{H}_2\text{O}$ mit dem Dimeren:

$$+ 1/2 \cdot d[\text{SQDI}]/dt = k_4^{\text{I}} \cdot [(\text{QDI} \cdot \text{PPD}^+)] \cdot [\text{PPDH}^+] + k_4^{\text{II}} \cdot [(\text{QDI} \cdot \text{PPD}^+)] \cdot [\text{H}_3\text{C}^+] \\ + k_4^{\text{III}} \cdot [(\text{QDI} \cdot \text{PPD}^+)] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (34)$$

mit $K_D = [(\text{QDI} \cdot \text{PPD}^+)] / [\text{QDI}][\text{PPD}]$ folgt:

$$+ 1/2 \cdot d[\text{SQDI}]/dt = K_D \cdot [\text{QDI}][\text{PPD}] (k_4^{\text{I}} \cdot [\text{PPDH}^+] + k_4^{\text{II}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_4^{\text{III}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]) \quad (35)$$

Es wird nun eine Fallunterscheidung durchgeführt:

$$1) \quad \text{pH} < 5,5: \quad k_4^{\text{II}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \gg k_4^{\text{I}} \cdot [\text{PPDH}^+], \quad k_4^{\text{III}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{mit Gl. (35) folgt } + 1/2 \cdot d[\text{SQDI}]/dt = K_D \cdot k_4^{\text{II}} \cdot [\text{QDI}][\text{PPD}][\text{H}^+]$$

mit $[\overline{\text{PPD}}] = [\text{PPD}] + [\text{PPDH}^+]$ und $K_{1p} = [\text{PPDH}^+]/[\text{PPD}][\text{H}^+]$ sowie $[\text{QDI}] = [\overline{\text{QDI}}]$ ergibt sich

$$+ 1/2 \cdot d[\text{SQDI}]/dt = K_D \cdot k_4^{\text{II}} [\text{QDI}][\overline{\text{PPD}}] \cdot [\text{H}^+] (1 + K_{1p} \cdot [\text{H}^+])^{-1} = \\ = k_4^{\text{II}}(\text{pH}) \cdot [\text{QDI}][\overline{\text{PPD}}] \text{ mit der pH-abhängigen}$$

Geschwindigkeitskonstanten

$$k_4^{II}(pH) = K_D \cdot k_4^{II} \cdot [H^+] (1 + K_{1p} \cdot [H^+])^{-1} \quad (36)$$

Da bei $pH < 5,5$ für die vorliegende Substanz $K_{1p} \cdot [H^+] \gg 1$ ist, ergibt sich ein $k_4^{II}(pH)$, das pH-unabhängig ist (vgl. Abb. 18).

- 2) $pH > 5,5$: hier ist $k_4^{II} \cdot [H_3O^+]$, $k_4^{III} \cdot [H_2O] \ll k_4^I \cdot [PPDH^+]$,
mit $\overline{PPD}$ und K_{1p} wie in 1) folgt aus Gl. (35):

$$\begin{aligned} + 1/2 \, d[\overline{QDI}]/dt &= k_4^I \cdot K_D \cdot K_{1p} \cdot [H^+] (1 + K_{1p} \cdot [H^+])^{-2} \cdot [\overline{PPD}] [\overline{QDI}] [\overline{PPD}] \\ &= k_4^I(pH) \cdot [\overline{QDI}] [\overline{PPD}] \text{ mit der pH-abhängigen} \end{aligned}$$

Geschwindigkeitskonstanten $k_4^I(pH)$ von 2. Ordnung, die außerdem noch von der Gesamtkonzentration an PPD abhängt; da nur die Anfangsgeschwindigkeit betrachtet wird, ist $[\overline{PPD}]$ gleich der Anfangskonzentration und konstant:

$$k_4^I(pH) = k_4^I \cdot K_D \cdot K_{1p} \cdot [H^+] (1 + K_{1p} \cdot [H^+])^{-2} \cdot [\overline{PPD}] \quad (37)$$

$k_4^I(pH)$ besitzt als Funktion des pH ein Maximum, wie in Abb. 18 zu sehen ist.

- 3) $pH > 9$: $k_4^{III} \cdot [H_2O] \gg k_4^I \cdot [H_3O^+]$, $k_4^{II} \cdot [PPDH^+]$ aus Gl. (35)
ergibt sich:

$$k_4^{III}(pH) = K_D \cdot k_4^{III} \cdot [H_2O] (1 + K_{1p} \cdot [H^+])^{-1} \quad (38)$$

Experimentell faßbar sind jeweils nur die Produkte aus Gleichgewichtskonstante K_D und k_4 (Gl. (36) (37) (38)):

$$K_D \cdot k_4^I = 4 \cdot 10^{10} \, 1^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s} \quad K_D \cdot k_4^{III} = 6 \cdot 10^3 \, 1^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s} \, [9]$$

$$K_D \cdot k_4^{II} = 3 \cdot 10^{11} \, 1^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

b) Rückreaktion k_{-4}

Nach Gl. (33) handelt es sich um eine Parallelreaktion von H_2O/OH^- /PPD mit dem Dimeren:

$$\begin{aligned} -1/2 \cdot d[SQDI]/dt &= [(SQDI^+ \cdot SQDI^+)] (k_{-4}^I \cdot [PPD] + K_{-4}^{II} \cdot [H_2O] + k_{-4}^{III} \cdot [OH^-]) \\ &= K_D^{-1} [SQDI]^2 (k_{-4}^I \cdot [PPD] + k_{-4}^{II} \cdot [H_2O] + k_{-4}^{III} \cdot [OH^-]) \end{aligned} \quad (39)$$

Macht man eine Fallunterscheidung wie in a), so erhält man die folgenden pH-Abhängigkeiten in Abb. 18:

$$k_{-4}^I(pH) = K_D^{-1} \cdot k_{-4}^I (1 + K_{1p} [H^+])^{-1} [\overline{PPD}] \quad \text{ergibt die Steigung 1 bis pH=8}$$

$$k_{-4}^{II}(pH) = K_D^{-1} \cdot k_{-4}^{II} [H_2O] \quad \text{ist pH-unabhängig}$$

$$k_{-4}^{III}(pH) = K_D^{-1} \cdot k_{-4}^{III} \cdot K_W / [H^+] \quad \text{Steigung 1, auch für pH} > 8$$

$k_{-4}^I(pH)$ ist wie $k_4^I(pH)$ noch von der Gesamtkonzentration an PPD abhängig; wie in a) ist jeweils nur das Produkt aus der Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts und der Geschwindigkeitskonstanten zugänglich:

$$K_D^{-1} \cdot k_{-4}^I = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s} ; \quad K_D^{-1} \cdot k_{-4}^{III} = 3 \cdot 10^{11} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$K_D^{-1} \cdot k_{-4}^{II} = 10^{11} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

Für $pH < 3$ erhält man Meßwerte, die formal einem Geschwindigkeitsgesetz $-1/2 \cdot d[SQDI]/dt = k_{-4}^{IV} \cdot [SQDI]^2 [H^+]^2$ gehorchen, was darauf hinweist, daß ein doppelt protoniertes Dimeres an der Reaktion beteiligt sein könnte.

Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_4(pH)$ und $k_{-4}(pH)$, die formal 2. Ordnung sind, wird in Abb. 18 gezeigt. Da diese Geschwindigkeitskonstanten noch von der Gesamtkonzentration an PPD abhängen, ist ein Vergleich mit den anderen Geschwindigkeitskonstanten

nur für $t \rightarrow 0$ sinnvoll, wo $[PPD] = c_0 = \text{const.}$ gilt.

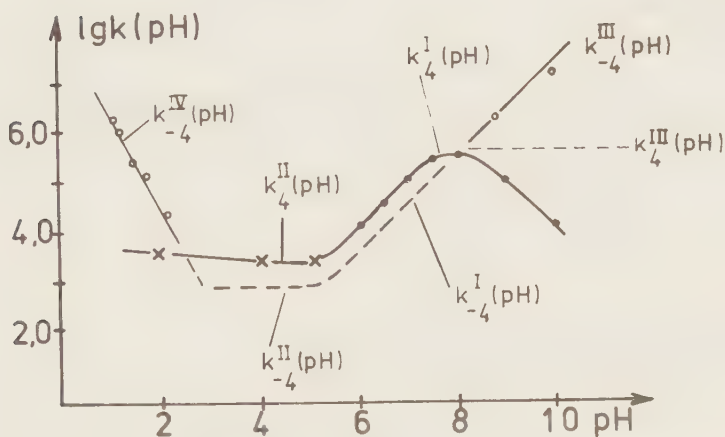


Abb. 18: pH-Abhängigkeit der Hin- und Rückreaktion von $QDI + PPD \rightleftharpoons 2SQDI$ (Allgemeine Säure-Basenkatalyse)
 o Meßwerte, diese Arbeit; x Meßwerte (ungepuffert) [9];
 • berechnet nach [9] mit $k_4^I \cdot K_D = 4 \cdot 10^{10} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$;
 $PPD_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\epsilon = 1,1 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 ----- berechnet aus $K_4(pH)$ und $k_4(pH)$

Aus der gemessenen pH-Abhängigkeit von $k_4(pH)$ (Gl. (36), (37) und Abb. 18) und der intervallweise gemessenen pH-Abhängigkeit von $k_{-4}(pH)$ (vgl. Abb. 18) sowie der pH-Abhängigkeit von $K_4(pH)$ (vgl. Abb. 17) kann auf den unmeßbaren Bereich von $k_{-4}(pH)$ rückgeschlossen werden (gestrichelt in Abb. 18), da gelten muß: $K_4(pH) = k_4(pH)/k_{-4}(pH)$.

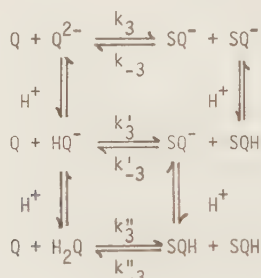
Aus der bei $pH = 10$ gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion $k_{-4}^{III} = 10^7 \text{ l/mol}$ (Abb. 18) und der Gleichgewichtskonstanten $K_4 = 10^{-2}$ (Abb. 17) folgt ein $k_4 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ l/mol}$. Abb. 18 zeigt, daß es sich dabei nicht um $k_4^I(pH)$ sondern um $k_4^{III}(pH)$ handelt. Es katalysiert also nicht $PPDH^+$ (wie bisher angenommen [9]), sondern H_2O die Disproportionierung bei $pH > 9$.

Bildet man den Quotienten der Meßwerte von $k_4(\text{pH})$ und $k_{-4}(\text{pH})$ für $\text{pH} < 2$ und vergleicht ihn mit $K_4(\text{pH})$ aus Abb. 17, so ist $k_4(\text{pH})/k_{-4}(\text{pH})$ ca. um Faktor 5 zu klein.

Im Gegensatz zu Kap. IV.1.1. ist die Abweichung hier nicht auf experimentell bedingte Meßungenauigkeiten zurückzuführen, sondern liegt vermutlich in einem anderen, bisher unbekannten Mechanismus begründet (vgl. Steigung 2 der Disproportionierung $k_{-4}(\text{pH})$ in Abb. 18).

IV. 1. 3. Die Geschwindigkeitskonstanten des Synproportionierungsgleichgewichtes $Q + H_2Q \rightleftharpoons 2SQH$

Dieses System wurde bereits von Diebler, Eigen und Matthies [11] im einzelnen untersucht. Sie fanden folgendes Schema:



Schema 4: Redox- und Protonierungsgleichgewichte im System $Q + H_2Q \rightleftharpoons 2SQH$

mit den Konstanten:

$$K_3 = [SQ^-]^2 / [Q^{2-}] \cdot [Q] = k_3 / k_{-3} = 4,7 \quad (22^\circ\text{C})$$

$$K_{sh} = [SQH] / [SQ^-] \cdot [H^+] = 10^6 \quad (\text{unter der Annahme, da\ss } K_{sh} \text{ von derselben Gr\o\ss enordnung ist, wie das gemessene } pK_{sh} = 5,9 \text{ von Durochinon [34]}; pK_{sh} \sim 4 [62,75])$$

$$k_3 = 2,6 \cdot 10^8 \quad 1/\text{mol}$$

$$k_{-3} = 7 \cdot 10^7 \quad (11^\circ\text{C}) \quad 1/\text{mol}$$

$$k'_3 = < 7 \cdot 10^6 \quad 1/\text{mol}$$

$$k''_{-3} = 10^9 \quad 1/\text{mol} \quad (\text{in Analogie zu dem experimentell an Durochinon bestimmten } k''_{-3} = 8 \cdot 10^8 [34])$$

$$k_3'' = 3,5 \text{ l/mol} \quad (\text{berechnet aus } K_3'' = \text{SQH}^2/\text{H}_2\text{Q} \cdot \text{Q} = \exp - (\epsilon_{\text{II}}^0 - \epsilon_{\text{I}}^0)F/RT \\ = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ f\"ur } \text{pH} < 6 \text{ und } k_{-3}'' = 10^9)$$

IV. 2. Kinetik der gemischten Synproportionierung $\text{Ox}_i + \text{Red}_j \longrightarrow \text{S}_i + \text{S}_j$

IV. 2. 1. Bestimmung der reagierenden Form von Red

Red kann in den Formen Red/RedH/RedH₂ vorliegen. Daher sind Parallelreaktionen von Ox mit den protonierten und deprotonierten Formen von Red zu erwarten; es folgt der allgemeine Ansatz:

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = [\text{Ox}] \left\{ k_a \cdot [\text{RedH}_2] + k_b \cdot [\text{RedH}] + k_c \cdot [\text{Red}] \right\} \quad (40)$$

Zur Bestimmung der reagierenden Form von Red sind also die drei Konzentrationen RedH₂, RedH und Red nötig, deren pH-Abhängigkeit für Red = PPD und APh in Abb. 20 und 22 dargestellt ist. Im nächsten Kapitel wird am Beispiel der Reaktion QMI + PPD demonstriert wie aus der pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit die reagierende Form ermittelt wird. Voraussetzung hierfür ist, daß die Protonierungsgleichgewichte rasch eingestellt werden.

IV. 2. 1. 1. Die Reaktionen QMI + PPD und APh + QMI

Für QMI + PPD ergibt sich die in Abb. 19 dargestellte pH-Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Radikale, die bei 550 nm gemessen wurde. Bei Ermittlung von k aus $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}^{550}$

$$(dE/dt)_{t \rightarrow 0}^{550} = 2k_8 \cdot \epsilon \cdot d \cdot [\text{QMI}^+] \cdot [\text{PPD}] \quad (41)$$

muß Faktor 2 berücksichtigt werden.

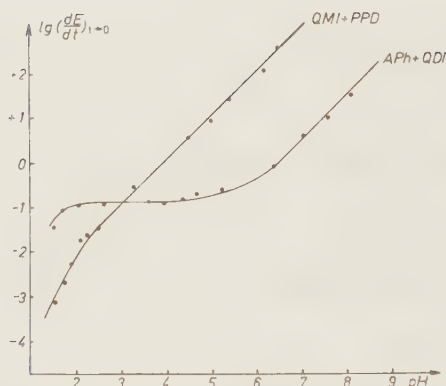


Abb. 19: pH-Abhängigkeit von $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}^{550}$ der Reaktionen $QMI + PPD \rightleftharpoons APh + QDI$
 $[Ox]_0 = [Red]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1 \text{ cm}$

In Abb. 20 ist die zur Bestimmung der reagierenden Form von PPD nötige pH-Abhängigkeit der verschiedenen protonierten Formen von PPD wiedergegeben.

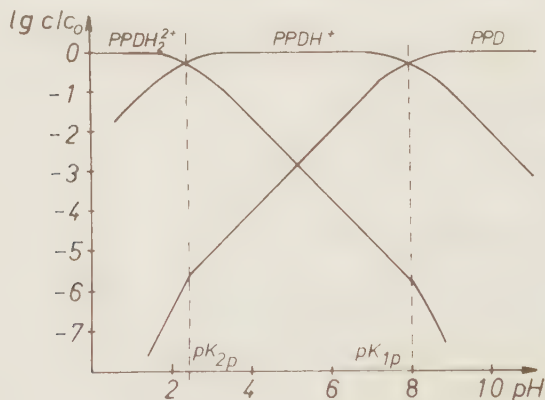


Abb. 20: Rel. Konzentrationen der verschiedenen protonierten Formen von PPD als $f(pH)$; $K_{1p} = [PPDH^+]/[PPD] \cdot [H^+]$;
 $K_{2p} = [PPDH_2^{2+}]/[PPDH^+] \cdot [H^+]$

Multipliziert man die Konzentrationen in Abb. 20 mit geeigneten Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_b , k_c so erhält man die pH-Abhängigkeit von (dE/dt) . Man darf annehmen, daß PPD nucleophiler als $PPDH^+$ und dieses nucleophiler als $PPDH_2^{2+}$ ist; es folgt also, daß in Gl. (40) $k_a < k_b < k_c$ ist. In Abb. 21 ist dies für $1 = k_c = 10^4 \cdot k_b = 10^8 \cdot k_a$ demonstriert. Die Umhüllende (—) in Abb. 21 ergibt $\lg d[Ox]/dt = f(pH)$. Aus der Gestalt der Umhüllenden kann auf das nucleophile Agens, sowie auf die relative Größe von $k_a/k_b/k_c$ geschlossen werden; die Bestätigung, welche Spezies von Red im jeweiligen pH-Bereich reagiert, liefert die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Ionenstärke.

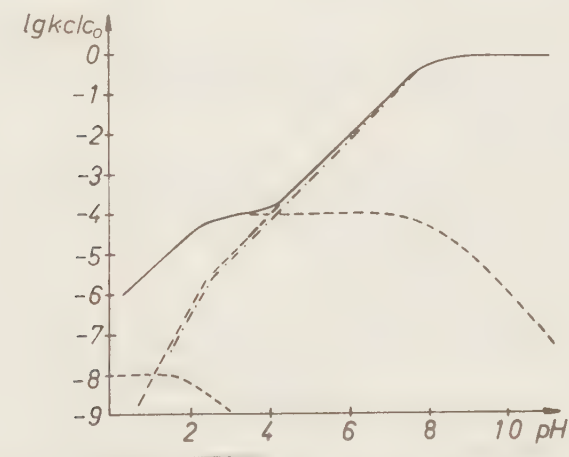


Abb. 21: Rel. Konzentrationen der verschiedenen protonierten Formen von PPD multipliziert mit den Geschwindigkeitskonstanten (Gl. (40))

Aus der tatsächlich gefundenen pH-Abhängigkeit (Abb. 19; - - - - - in Abb. 21) für die Reaktion QMI + PPD ergibt sich: im untersuchten Intervall $1,5 < pH < 7$ reagiert ausschließlich die unprotonierte Form PPD mit $k_c > 10^7 \cdot k_b$. Es folgt für die Reaktion QMI + PPD:

$$\begin{aligned} -(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} &= k_8 \cdot [QMI] \cdot [PPD] \\ &= k_8 \cdot c_o^2 \cdot (1 + K_{1p} \cdot [H^+]) (1 + K_{2p} \cdot [H^+]) \end{aligned} \quad (42)$$

mit den Protonierungskonstanten K_{1p} und K_{2p} sowie $c_0 = [\overline{QMI}] = [\overline{PPD}]$ für $t \rightarrow 0$; $[\overline{PPD}] = [PPD] + [PPDH^+] + [PPDH_2^{2+}]$ und $[\overline{QMI}] = [QMI^+]$.

Für $(pK_{2p}+1) < pH < (pK_{1p}-1)$ ergibt sich:

$$-(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} = k_8 \cdot c_0^2 \cdot K_{1p} \cdot [H^+]$$

und für $(pK_{2p}-1) > pH$:

$$-(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} = k_8 \cdot c_0^2 \cdot K_{1p} \cdot K_{2p} \cdot [H^+]^2 \quad (43)$$

Die Auftragung von $\lg (d[QMI]/dt)$ vs. pH ergibt Geraden mit den Steigungen 1 bzw. 2 (vgl. Abb. 19) und bestätigt die Annahme, daß PPD das reagierende Nucleophil ist (Gl. (42)).

Analog wird die korrespondierende Reaktion $Aph + QDI$ betrachtet: Hier muß berücksichtigt werden, daß QDI^+ als einziges der Ox_i im Bereich $pH > 0$ protoniert werden kann; es können $QDIH^{2+}/QDI^+$ (vgl. saure Deaminierung [13]) mit $AphH^+/Aph/Aph^-$ reagieren:

$$\begin{aligned} -(d[QDI]/dt)_{t \rightarrow 0} = & k_7^I [QDI^+] [AphH^+] + k_7^{II} [QDI^+] [Aph] + \\ & + k_7^{III} [QDI^+] [Aph^-] + k_7^{IV} [QDIH^{2+}] [AphH^+] + \\ & + k_7^V [QDIH^{2+}] [Aph] + k_7^{VI} [QDIH^{2+}] [Aph^-] \end{aligned} \quad (44)$$

Die pH-Abhängigkeit der Konzentrationen von $QDIH^{2+}/QDI^+$ und $AphH^+/Aph/Aph^-$ sind in Abb. 22 wiedergegeben:

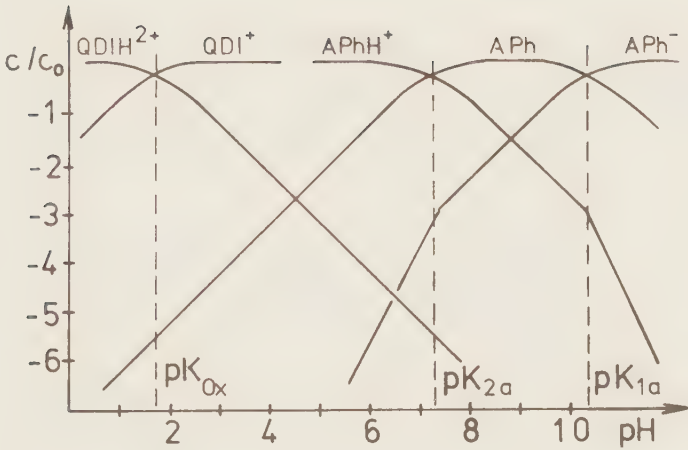


Abb. 22: pH-Abhängigkeit der Konzentrationen von $\text{QDIH}^{2+}/\text{QDI}^+$ und $\text{APhH}^+/\text{APh}/\text{APh}^-$ mit $K_{1a} = [\text{APh}]/[\text{APh}^-] \cdot [\text{H}^+]$; $K_{2a} = [\text{APhH}^+]/[\text{APh}] \cdot [\text{H}^+]$; $K_{Ox} = [\text{QDIH}^{2+}]/[\text{QDI}^+] \cdot [\text{H}^+]$

Es werden nun die einzelnen Kurvenäste in Abb. 19 diskutiert:

$3 < \text{pH} < 6$: Da $dE/dt = \text{const.}$ (vgl. Abb. 19) kommen nur die Terme mit k_7^{I} und k_7^{V} in Frage (vgl. Abb. 22):

$k_7^{\text{V}} \cdot [\text{QDIH}^{2+}][\text{APh}] = \text{const.}$ ergäbe jedoch ein $k_7 = 3 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ und scheidet somit aus; es reagiert also QDI^+ mit APhH^+ (k_7^{I}); damit stimmt überein, daß die Messung der Ionenstärkeabhängigkeit eine Beschleunigung der Reaktion mit steigender Ionenstärke ergab.

$6 < \text{pH} < 7,5$: In Abb. 19 erkennt man eine Gerade mit Steigung 1; da in diesem pH-Intervall keine Ionenstärkeabhängigkeit gefunden wurde, scheidet der Term mit k_7^{III} aus, der außerdem eine Steigung 2 ergeben würde.
Der verbleibende Term

$$k_7^{\text{II}} \cdot [\text{QDI}^+] \cdot [\text{APh}] = k_7^{\text{II}} \cdot c_0^2 / (1 + K_{2a} \cdot [\text{H}^+]) \quad (45)$$

ergibt eine Gerade mit Steigung 1;

pH > 7,5: Hier reagiert $k_7^{III} \cdot [QDI^+] \cdot [Aph^-]$; eine Messung der Ionenstärke ergab eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Ionenstärke.

pH < 3: Hier ist die Deaminierung von QDI schneller als die untersuchte Reaktion (vgl. Abb. 26, S.50) es entsteht ein komplexes System (übergroße Abnahme von dE/dt für pH < 2; die ungestörte Reaktion ergäbe eine Abnahme mit Steigung 1).

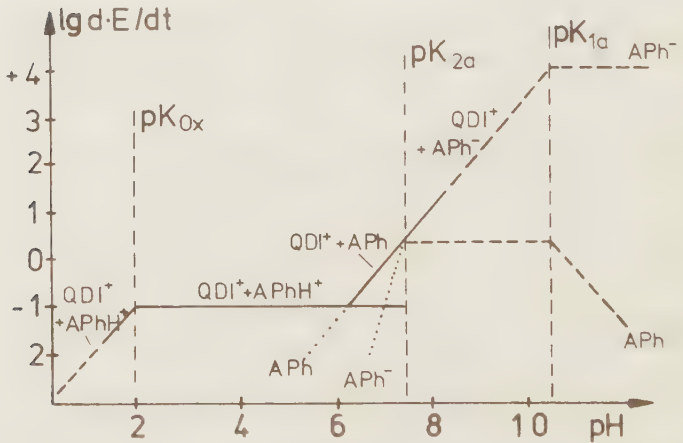


Abb. 23: Parallelreaktion von $QDIH^{2+}/QDI^+$ mit $AphH^+/Aph/Aph^-$; ausgezogene Geraden: gemessener pH-Bereich

In Abb. 23 ist demonstriert, wie sich die gemessene pH-Abhängigkeit in Abb. 18 aus der Addition der oben diskutierten Reaktionsterme darstellen läßt. Wie man in Abb. 19 und 23 sieht, liegen die Geschwindigkeitskonstanten k_7^{II} und k_7^{III} gerade so, daß sich ein nahtloser Übergang bei $pH = pK_{2a}$ ergibt.

IV. 2. 1. 2. Die Reaktionen $Q + Aph$ und $H_2Q + QMI$

Man findet die in Abb. 24 gezeigte pH-Abhängigkeit.

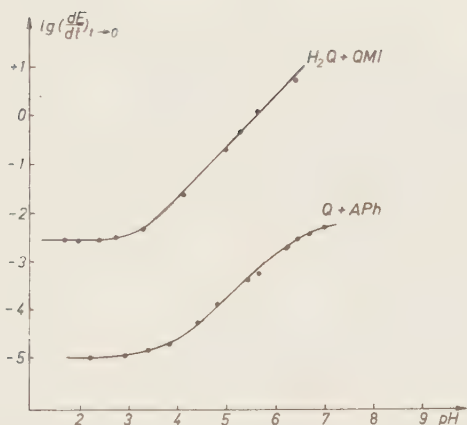


Abb. 24: pH-Abhängigkeit von $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}$ der Reaktionen $Q + APh$ ($\lambda = 250$ nm) und $H_2Q + QMI$ ($\lambda = 290$ nm);
 $[Ox]_0 = [Red]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $d = 1$ cm

Bei der Reaktion $Q + APh$ können $APhH^+$ und APh reagieren:

$$-(d[Q]/dt)_{t \rightarrow 0} = k_5^I [Q] [APhH^+] + k_5^{II} [Q] [APh] \quad (46)$$

$$= c_0^2 (k_5^I \cdot K_{2a} \cdot [H^+] (1 + K_{2a} \cdot [H^+])^{-1} + k_5^{II} (1 + K_{2a} \cdot [H^+])^{-1})$$

mit $K_{2a} = [APhH^+]/[APh] \cdot [H^+]$. Für $pH < 7$ ist $K_{2a} \cdot [H^+] \gg 1$ (vgl. Abb. 22) und es folgt:

$$-(d[Q]/dt)_{t \rightarrow 0} = c_0^2 (k_5^I + k_5^{II} (K_{2a} \cdot [H^+])^{-1}) \quad (47)$$

für $pH > 7,5$ ist $K_{2a} [H^+] \ll 1$, also:

$$-(d[Q]/dt)_{t \rightarrow 0} = c_0^2 (k_5^I + k_5^{II}) \quad (48)$$

Da bei $pH < 3$ die Geschwindigkeit pH-unabhängig wird, folgt aus Gl. (47):

$$-(d[Q]/dt)_{t \rightarrow 0} = c_0^2 \cdot k_5^I \quad (49)$$

Bei der Reaktion $H_2Q + QMI$ ergibt sich entsprechend, daß H_2Q und HQ^- reagieren können:

$$\begin{aligned} -(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} &= k_6^I [QMI] [H_2Q] + k_6^{II} [QMI] [HQ^-] \\ &= c_0^2 (k_6^I \cdot K_{2h} \cdot [H^+] (1 + K_{2h} \cdot [H^+])^{-1} + \\ &\quad + k_6^{II} (1 + K_{2h} \cdot [H^+])^{-1}) \end{aligned} \quad (50)$$

mit $K_{2h} = [H_2Q]/[HQ^-] \cdot [H^+]$. Für $pH < 9$ ist $K_{2h} \cdot [H^+] \gg 1$ und es folgt für

$$pH < 3: k_6^I > k_6^{II} / K_{2h} \cdot [H^+] \quad -(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} = k_6^I \cdot c_0^2 \quad (51)$$

$$pH > 3: k_6^I < k_6^{II} / K_{2h} \cdot [H^+] \quad -(d[QMI]/dt)_{t \rightarrow 0} = k_6^{II} \cdot c_0^2 / K_{2h} \cdot [H^+] \quad (52)$$

Dies ergibt pH-Unabhängigkeit bzw. Steigung 1 (vgl. Abb. 24).

IV. 2. 1. 3. Die Reaktionen $Q + PPD$ und $H_2Q + QDI$

Es wird die in Abb. 25 gezeigte pH-Abhängigkeit gemessen:

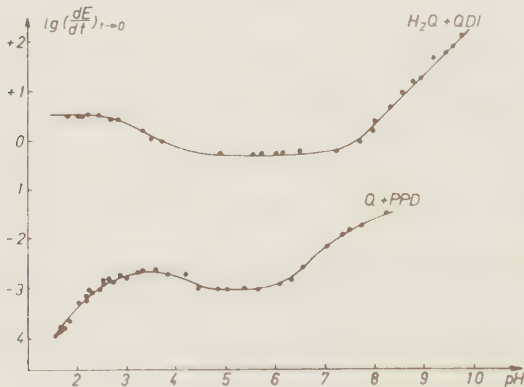


Abb. 25: pH-Abhängigkeit von $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}$ der Reaktionen $Q + PPD$ (550 nm) und $H_2Q + QDI$ (290 nm) $[Ox]_0 = [Red]_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$; $d = 1 cm$

Es folgt für die Reaktion $H_2Q + QDI$

pH < 4: Es können $QDIH^{2+}$ und QDI^+ mit H_2Q reagieren; beide Reaktionen wären ionenstärkeunabhängig, wie beobachtet wird; dies ergäbe jedoch eine Steigung von 0 bzw. -1. Gefunden wurde aber $m = -1/2$ (vgl. Abb. 25). Eine Steigung von -1/2 und pH-Unabhängigkeit für $pH < 2,5$ bei einem $K_{Ox} = [QDIH^{2+}]/[QDI^+] \cdot [H^+] = 45$ [13] ist mit einem Mechanismus 2. Ordnung nicht vereinbar (siehe Kap. V.4.2.).

pH > 7: Es reagiert QDI^+ mit HQ^- (vgl. $QMI^+ + HQ^-$, Kap. IV.2.1.2.).

Für die Reaktion $Q + PPD$ folgt analog: es reagiert $PPDH^+ + Q$ für $pH < 6$ und $PPD + Q$ für $pH > 6$ (vgl. Abb. 20). Die leichte Abweichung von der Horizontalen (vgl. Abb. 25) konnte bis jetzt nicht befriedigend erklärt werden.

Aus $(dE/dt)_t \rightarrow 0$ folgt mit einem für die jeweilige Reaktion passenden $\epsilon(\lambda)$ und unter Berücksichtigung von Faktor 2 bei $(dE/dt)^{550}$ (Gl. (41)), die jeweilige Geschwindigkeitskonstante. Die so aus den Abb. 19, 24 und 25 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie wurden in der später beschriebenen numerischen Berechnung des Gesamtkurvenverlaufs (Kap. V.2.) verwendet und dort optimiert, bis Rechen- und Meßkurve übereinstimmen.

Die in Klammern gesetzten Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 2 sind nicht gemessen, da sie außerhalb des meßbaren pH-Bereiches auftreten (—) oder es handelt sich um Werte, die anhand der gemessenen Werte von k_a und k_b geschätzt wurden.

In Tab. 3 sind die aus Messung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmten Aktivierungsgrößen zusammengestellt.

Tabelle 2 Geschwindigkeitskonstanten der Synproportionierung
 $\text{Ox}_i + \text{Red}_j \longrightarrow \text{S}_i + \text{S}_j$ gemäß Gl. (40) bei 25°C,
 alle Werte in 1/mol·s

	k_a	k_b	k_c
	PPDH_2^{2+}	PPDH^+	PPD
QMI	(-)	(< 20)	$4,1 \cdot 10^8$
QDI	(-)	$4,0 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^5$ (vgl. Kap.IV.1.2.)
Q	(-)	$3,5 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^3$
	APhH^+	APh	APh^-
QMI	(-)	$6,0 \cdot 10^6$	(-)
QDI	$7,2 \cdot 10^3$	($< 5 \cdot 10^5$)	$4,9 \cdot 10^8$
Q	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^2$	(-)
	H_2Q	HQ^-	Q^{2-}
QMI	$1,4 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^8$	(-)
QDI ⁺	$1,6 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^6$	(-)
QDIH ⁺	$\sim 10^5$ (+)		
Q	3,5	$7 \cdot 10^6$ [11]	$2,6 \cdot 10^8$ [11]

Fehler: $\pm 25\%$ (+) bezogen auf Reaktion 2. Ordnung (vgl. Kap. V.4.2.)

Tabelle 3 Aktivierungsgrößen der gemischten Synproportionierungsreaktionen

	k_i	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	k_o (l/mol·s)
QMI+H ₂ Q	k_6^I	-210	0	$2 \cdot 10^3$
QMI+HQ ⁻	k_6^{II}	-47	14	10^{10}
QMI+PPD	k_8^{II}	-27	18	10^{11}
QDI+H ₂ Q	k_2^I	-153	5	$5 \cdot 10^5$
QDI+HQ ⁻	k_2^{II}	-75	20	10^9
QDI+APhH ⁺	k_7^I	-96	25	$5 \cdot 10^7$
QDI+APh	k_7^{II}	-43	31	$7 \cdot 10^9$
Q+APhH ⁺	k_5^I	-95	26	10^6
Q+APh	k_5^{II}	-50	38	$6 \cdot 10^8$
Q+PPDH ⁺	k_1^I	-186	11	10^4
Q+PPD	k_1^{II}	-120	21	10^7

Fehler: $\pm 25\%$

Fehler: $\pm 25\%$

Alle k^I konnten direkt bei denjenigen pH-Werten gemessen werden, bei dem die protonierte Form RedH bzw. RedH₂ zu 100% vorlag. Bei der Messung der k^{II} jedoch, war man auf pH-Bereiche angewiesen, bei denen die Formen Red und RedH nebeneinander vorliegen. Es ist also denkbar, daß hier die Temperaturabhängigkeit der Protonierungskonstanten in die Aktivierungsgrößen eingegangen ist.

IV. 2. 2. Qualitative Analyse des Reaktionsverlaufs anhand des gesamten Extinktions-Zeitverlaufs

In den folgenden Abb. 26, 30 und 33 sind jeweils die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion und die pH-Abhängigkeit der Folgereaktion der in dem jeweiligen System auftretenden instabilen Verbindung vereint, um die Diskussion in Hinblick auf die Stabilität eines Systems zu erleichtern.

IV. 2. 2. 1. System $\text{QMI} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{Aph} + \text{QDI}$

In Abb. 26 erkennt man, daß das System am stabilsten bei $\text{pH} = 4,5$ ist, da hier die Deaminierung von QDI und QMI noch relativ langsam verläuft.

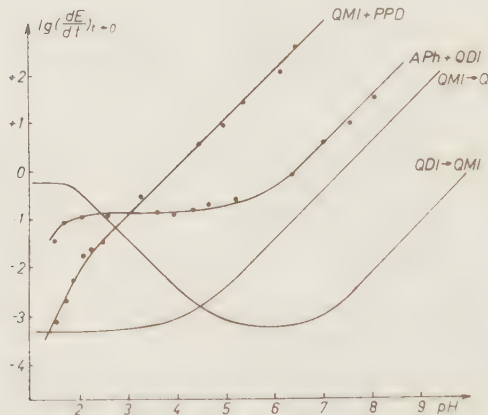
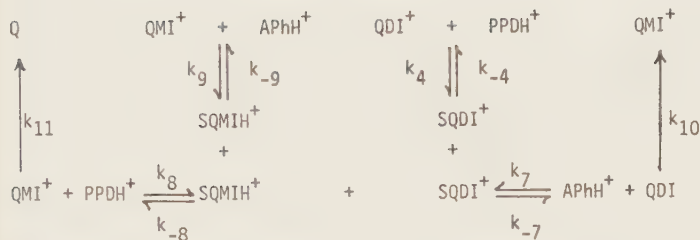


Abb. 26: (vgl. Abb. 2 und 19) pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen $\text{QMI} + \text{PPD}$ und $\text{Aph} + \text{QDI}$ sowie der Deaminierung von QDI/QMI ; $[\text{Ox}]_0 = [\text{Red}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1 \text{ cm}$

Schema 5 ist formuliert für $\text{pH} < 5$ und enthält die Deaminierung von QMI/QDI :



Schema 5: Eielektronenschritt im System $\text{QMI} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{Aph} + \text{QDI}$

a) QMI + PPD:

Für die Reaktion $\text{QMI} + \text{PPD}$ die bei 550 (SQDI/SQMI) und 290 nm (QDI/QMI) verfolgt wurde, ergab sich die in Abb. 27 wiedergegebene pH-Abhängigkeit des Extinktion-Zeitverlaufs:

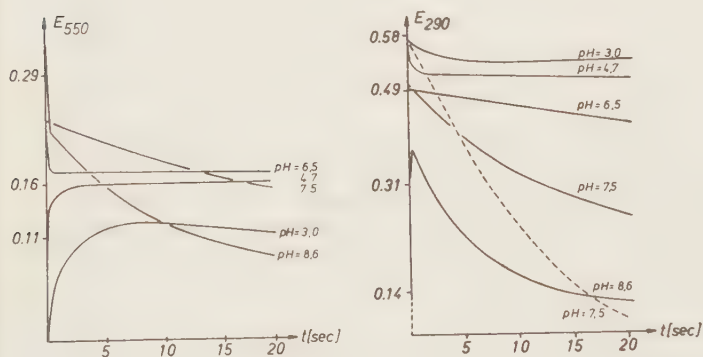


Abb. 27: $E(t) = f(\text{pH})$ der Reaktion $\text{QMI} + \text{PPD}$; $d = 0,44 \text{ cm}$

$$[\text{QMI}]_0 = [\text{PPD}]_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

gestrichelt: Deaminierung von QMI

Es stellt sich in einem Einelektronenschritt (Beweis siehe unten) Gleichgewicht (8) ein, mit steigendem pH schneller. Gleichzeitig, bzw. anschließend (ab $\text{pH} > 8,6$ getrennt beobachtbar) stellen sich die Gleichgewichte (7), (9) und (4) ein. Nach Einstellung aller vier Gleichgewichte erfolgt Deaminierung: $\text{QDI} \longrightarrow \text{QMI} \longrightarrow \text{Q}$.

pH = 3: Bei diesem pH-Wert ist die Deaminierung des durch die Reaktion $\text{QMI} + \text{PPD}$ gebildeten QDI fast so schnell wie die Reaktion selbst (vgl. Abb. 26). Die Einstellung der Gleichgewichte und die Deaminierung sind hier also nicht getrennt zu beobachten.

Bei 550 nm sieht man einen Anstieg der Extinktion bis zu einem Maximum und dann einen langsamen Abfall. Der Anstieg ist allein auf die Bildung von SQDI zurückzuführen, die Konzentration an SQMI ist sehr klein, da bei diesem pH-Wert das Gleichgewicht $\text{QMI} + \text{Aph} \rightleftharpoons 2\text{SQMI}$ ganz auf der linken Seite liegt (vgl. Abb. 8, S. 21). Das durch Reaktion von QMI + PPD gebildete SQMI reagiert also sofort weiter und bildet QMI + Aph. Die erreichte Maximalkonzentration an SQDI ist kleiner als die Gleichgewichtskonzentration (vgl. Abb. 12, S. 24), da durch gleichzeitige Deaminierung die Konzentration an QDI verringert wurde; QDI wird aus dem Gleichgewicht entfernt und dadurch nimmt auch die Konzentration an SQDI ab.

Bei 290 nm sieht man einen Abfall, der auf die Einstellung der Gleichgewichte (8), (7), (9) und (4) zurückzuführen ist (Bildung von SQDI aus Stoffen die bei 290 nm stärker absorbieren als SQDI), dann aber bleibt die Extinktion konstant, weil die Deaminierung von $\text{QDI} \longrightarrow \text{QMI}$ wegen der sehr ähnlichen Extinktionskoeffizienten bei 290 nm nicht sichtbar ist.

pH = 4,7: Hier ist die Deaminierung von QDI und QMI langsam (vgl. Abb. 26). Das System ist also nach Erreichen des Gleichgewichtes relativ stabil, was man an der Konstanz der Extinktion bei 550 nm erkennt.

pH = 6,5: Es besteht ein auffallender Unterschied zwischen 290 nm und 550 nm: Abnahme bei 290 nm und Konstanz der Extinktion bei 550 nm nach Gleichgewichtseinstellung, die selbst nicht sichtbar ist, da sie innerhalb der Totzeit der Strömungsapparatur (5 ms) geschieht.

QDI ist hier stabil, QMI deaminiert zu Q und ergibt eine Abnahme der Extinktion bei 290 nm. Durch die Deaminierung von QMI werden die Gleichgewichte (8) und (9) verschoben, APH und PPD werden nachgeliefert und verschieben ihrerseits die Gleichgewichte (7) und (4) in Richtung auf Radikalnachlieferung. Dadurch wird das durch ursprüngliche Verschiebung der Gleichgewichte (8) und (9) verschwundene SQDI/SQMI ersetzt und die Extinktion bei 550 nm bleibt konstant.

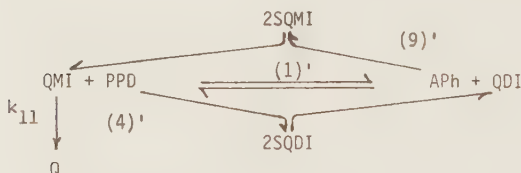
pH = 7,5: Die Einstellung der vier Gleichgewichte erfolgt innerhalb der Totzeit der Strömungsapparatur. Bei 550 und 290 nm sieht man nur noch die Deaminierung. Bei 290 nm fällt auf, daß die Abnahme der Extinktion der Reaktion $\text{QMI} + \text{OH}^-$ ca. 4 mal schneller erfolgt als die Abnahme von QMI + PPD (gestrichelte und ausgezogene Kurve pH = 7,5). Das weist darauf hin, daß im Gleichgewichtszustand die Konzentration an QMI nur noch ein Viertel der ursprünglichen Konzentration beträgt, was mit Abb. 12 übereinstimmt, nach der die berechnete Gleichgewichtskonzentration etwas weniger als ein Viertel der Ausgangskonzentration beträgt.

pH = 8,6: Ab pH-Werten größer als sechs ist die Einstellung von Gleichgewicht (8) so schnell, daß sich die restlichen Gleichgewichte nicht mehr gleichzeitig einstellen können (zur pH-Abhängigkeit der Synproportionierungen k_{-4} und k_{-9} vgl. Kap. IV.1.). Bereits bei pH = 6,5 (vgl. Abb. 27) war nach unsichtbar schnellem Anstieg ein schwacher Abfall zu beobachten, gefolgt von Konstanz der Extinktion bei 550 nm. Dieses Verhalten ist hier bei pH = 8,6 noch stärker ausgeprägt. Dabei entspricht dem unsichtbar schnellen Anstieg die Einstellung von Gleichgewicht (8), der schnelle Abfall der Gleichgewichtseinstellungen (7), (9) und (4), und der sich anschließende langsame Abfall (bzw. Konstanz bei pH = 6,5) der Deaminierung von QDI/QMI. Bei pH = 8,6 ist die Gleichgewichtskonzentration an QMI sehr klein (vgl. Abb. 12, S. 24), durch schnelle Einstellung von Gleichgewicht (8) wird QMI + PPD fast vollständig in SQMI + SQDI überführt. Während die so erreichte Konzentration an SQMI etwa der Gleichgewichtskonzentration des Gesamtsystems entspricht, ist diejenige von SQDI wesentlich größer als im Gleichgewicht (vgl. Abb. 12). Die schnelle Abnahme bei 550 nm dürfte also im

wesentlichen auf die Einstellung von Gleichgewicht (4) zurückzuführen sein. Der korrespondierende Anstieg bei 290 nm entspricht demnach der Bildung von QDI. Anschließend beobachtet man bei beiden Wellenlängen eine Abnahme der Extinktion durch Deaminierung von QDI/QMI (vgl. Berechnung Abb. 37).

Bei pH = 7,5 wird kein entsprechendes Verhalten beobachtet, da hier durch Einstellung von Gleichgewicht (8) etwa die Gleichgewichtskonzentrationen des Gesamtsystems erreicht werden (vgl. Abb. 12).

Das Verhalten bei pH = 8,6 beweist, daß hier im ersten Schritt ein Elektron übertragen wird. Falls zuerst zwei Elektronen übertragen werden (vgl. Schema 6) sollte man ein Verhalten wie in Abb. 28a und nicht das gefundene wie in Abb. 28b beobachten.



Schema 6: Zweielektronenschritt im System $\text{QMI} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{APH} + \text{QDI}$

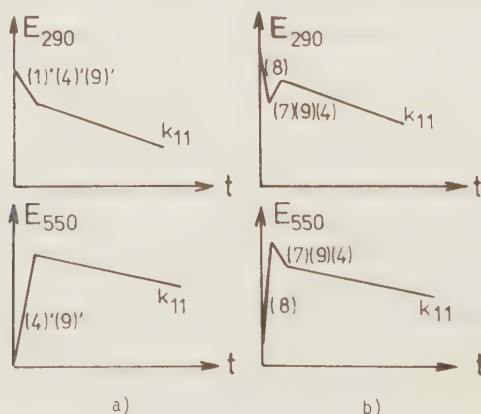


Abb. 28: Erwartetes Verhalten für Zweielektronenschritt a) und beobachtetes Verhalten b) (Schema 5 und 6) für die Rkt. $\text{QMI} + \text{PPD}$

Im Falle des Einelektronenschrittes wird bei 550 nm ein Maximum durchlaufen (Abb. 28b), bevor die langsame Deaminierung (k_{11}) einsetzt. Daß es sich dabei nicht um den in Kap. III.4. diskutierten Effekt handelt, nachdem ein Maximum durchlaufen wird, wenn mehr als 50% des PPD oxidiert wird, zeigt das Verhalten bei 290 nm, das mit dem bei 550 nm korrespondiert. Im Falle des Zweielektronenschrittes sollte man bei 290 nm eine kontinuierliche Abnahme, wie in Abb. 28a skizziert, erwarten.

Die miteinander korrespondierenden Kurvenverläufe bei 290 und 550 nm beweisen also eindeutig das Vorliegen einer Einelektronenübertragung.

Diese qualitativen Überlegungen wurden völlig durch die später beschriebene Rechnung (vgl. Kap. V.2., Abb. 37 und 39) bestätigt.

b) Aph + QDI

Die Reaktion Aph + QDI wurde wie QMI + PPD bei 550 und 290 nm gemessen, ihre pH-Abhängigkeit ist in Abb. 29 wiedergegeben:

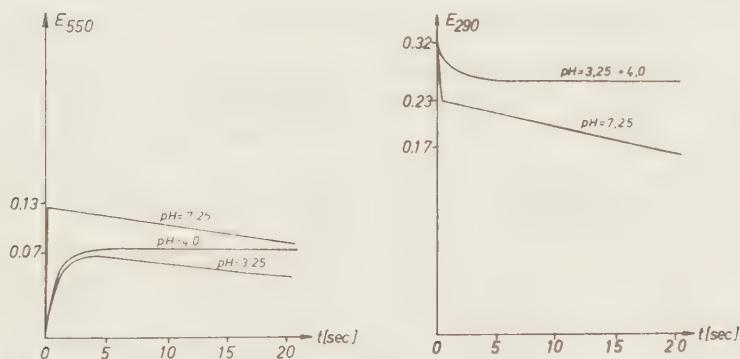
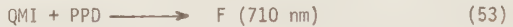


Abb. 29: $E(t) = f(pH)$ der Reaktion Aph + QDI; $d = 0,44$ cm;
 $[Aph]_0 = [QDI]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M;

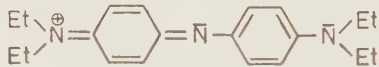
pH = 3,25 und 4,0: Aph + QDI verhält sich analog QMI + PPD.

pH = 7,25: Das Verhalten ist analog QMI + PPD; im Gegensatz aber dazu ist die Einstellung des Gleichgewichtes (7) noch sichtbar (Anstieg bei 550 und schneller Abfall bei 290 nm), da APh + QDI langsamer als QMI + PPD (vgl. Abb. 26) reagiert. Der Abfall bei 550 und 290 nm ist wieder auf Deaminierung von QDI/QMI zurückzuführen.

Als Nebenreaktion tritt im System QMI + PPD $\rightleftharpoons$ APh + QDI eine Farbstoffbildung auf, gemäß einer Reaktion



F hat vermutlich folgende Struktur:

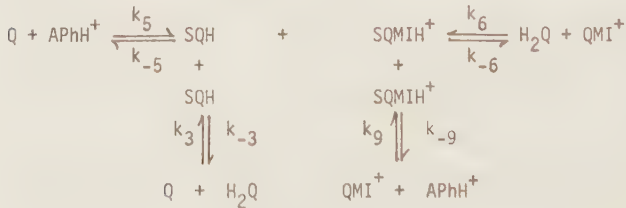


Diese Reaktion erfolgt jedoch ca. 100 mal langsamer als die Deaminierung ($4 < \text{pH} < 8$) und kann somit außer acht gelassen werden.

IV. 2. 2. 2. Das System $\text{Q} + \text{APh} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$

Aus Abb. 30 ersieht man, daß das System am stabilsten im Sauren bei $\text{pH} < 3$ ist, da hier QMI sein Stabilitätsmaximum hat.

Das folgende Gleichgewichtssystem ist formuliert für $\text{pH} < 5$:



Schema 7: Einelektronenschritte im System $\text{Q} + \text{APh} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$

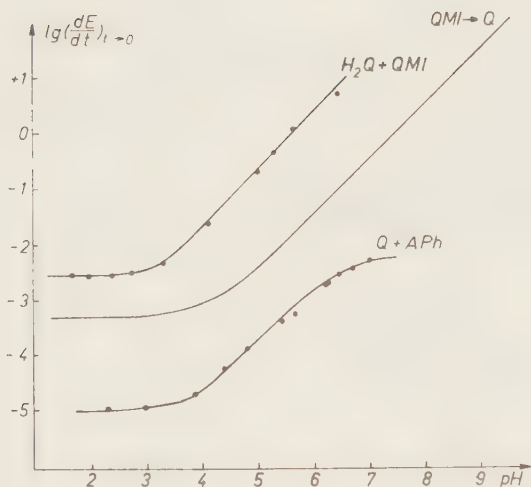


Abb. 30: pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen $Q + APh$ und $H_2Q + QMI$, sowie der Deaminierung von QMI (vgl. Abb. 2 und 24) $[Ox]_0 = [Red]_0 = 10^{-5} M$; $d = 1 cm$

a) $Q + APh$:

Die Reaktion $Q + APh$ konnte bei drei Wellenlängen gemessen werden: 250(Q), 290(QMI) und 500(SQMI) nm. Die beobachtete pH-Abhängigkeit des Extinktion-Zeitverlaufes ist in Abb. 31 zu sehen. Bei 250 nm beobachtet man die Abnahme von Q, bei 290 nm die Bildung von QMI und bei 500 nm die Bildung von SQMI, das erst ab $pH > 6$ in merklicher Konzentration vorliegt (vgl. Abb. 8 und 11).

k_5 ist sehr klein, auch wenn es mit steigendem pH größer wird (vgl. Abb. 30), sind die Gleichgewichte (6), (3) und (9) immer eingestellt. Da bei allen untersuchten pH-Werten immer weniger als 20% APh von Q oxidiert wird, tritt hier im Gegensatz zu $H_2Q + QMI$ (vgl. Abb. 32 und Kap. III.4.) kein Maximum an Radikal während der Gleichgewichtseinstellung auf (vgl. Abb. 31).

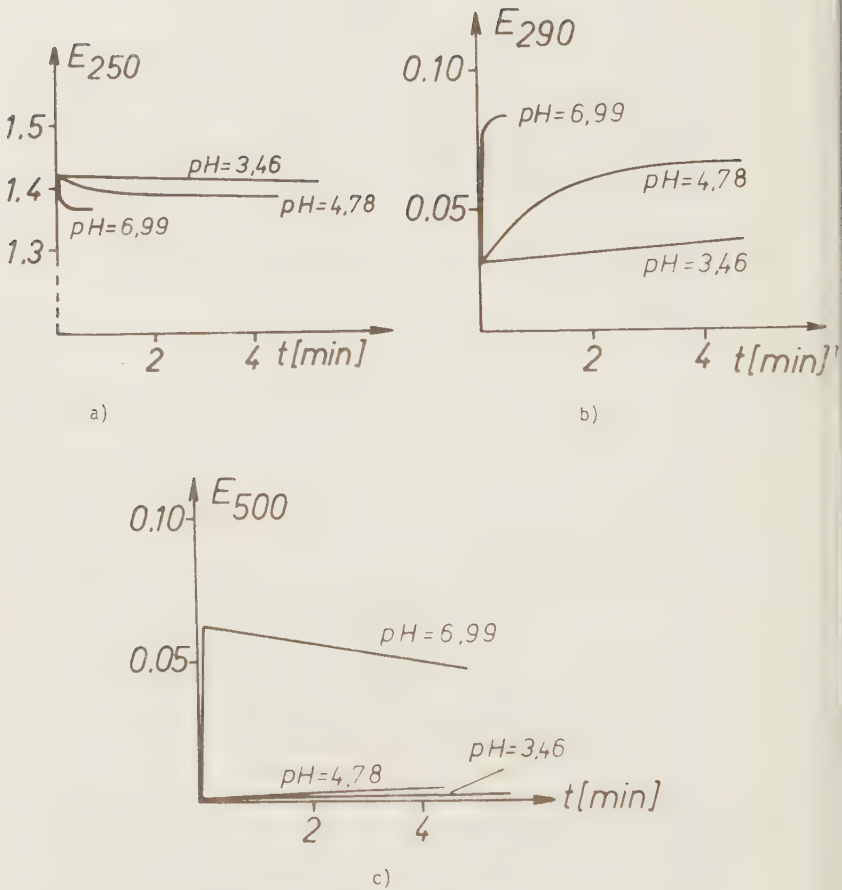


Abb. 31 a-c: $E(t) = f(pH)$ der Reaktion $Q + A_{Ph}$; $d = 1$ cm
 $[Q]_0 = [A_{Ph}]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ M;

Wie Abb. 30 zeigt, ist im ganzen pH-Bereich die Deaminierung des durch Reaktion von $Q + A_{Ph}$ gebildeten QMI schneller als die untersuchte Reaktion. Deshalb wird die zur Ausgangskonzentration an Q und A_{Ph} gehörige Gleichgewichtskonzentration an SQMI nicht erreicht (Maximum in Abb. 31c; vgl. Abb. 11), da das Produkt QMI durch Deaminierung ständig abnimmt.

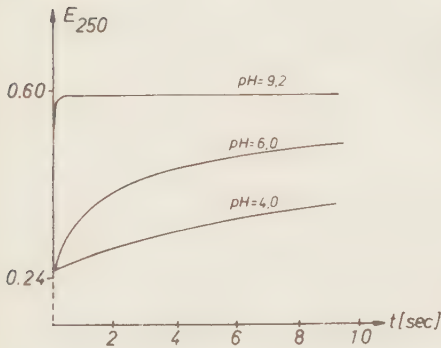
b) $\text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$:

Die Reaktion $\text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$ wurde wie die Reaktion $\text{Q} + \text{Aph}$ bei drei Wellenlängen verfolgt, die pH-Abhängigkeit der Extinktion-Zeitverläufe ist in Abb. 32 wiedergegeben.

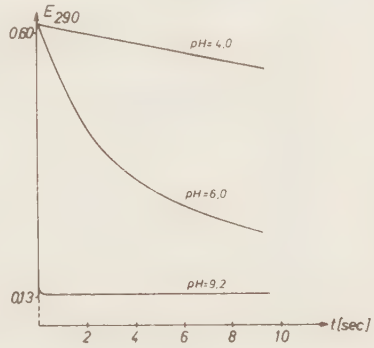
Mit steigendem pH erfolgt beschleunigte Bildung von Q (250 nm) und beschleunigte Abnahme von QMI (290 nm).

Wie sich bereits aus Abb. 9 (S.22) und Abb. 11(S. 23) ergibt, nimmt die Gleichgewichtskonzentration an SQMI mit steigendem pH-Wert zu.

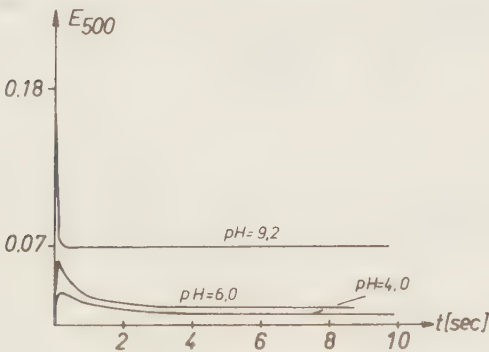
Ab $\text{pH} > 10$ liegt auch SQ^- im Gleichgewicht vor (vgl. Abb. 11). Das Verhältnis von E_{500} zu E_{430} beträgt dann 1,5 gegenüber 4,2 für reines SQMI, bei pH-Werten < 9 (vgl. Spektren Kap. II.2., S. 8).



a)



b)



c)

Abb. 32 a-c: $E(t) = f(\text{pH})$ der Reaktion $\text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$; $d = 0,44 \text{ cm}$
 $[\text{H}_2\text{Q}]_0 = [\text{QMI}]_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;

a) Q + PPD:

Die Reaktion wurde bei den Wellenlängen 250 nm (Q) und 550 nm (SQDI) verfolgt, die pH-Abhängigkeit der Extinktion-Zeitverläufe ist in Abb. 34 abgebildet:

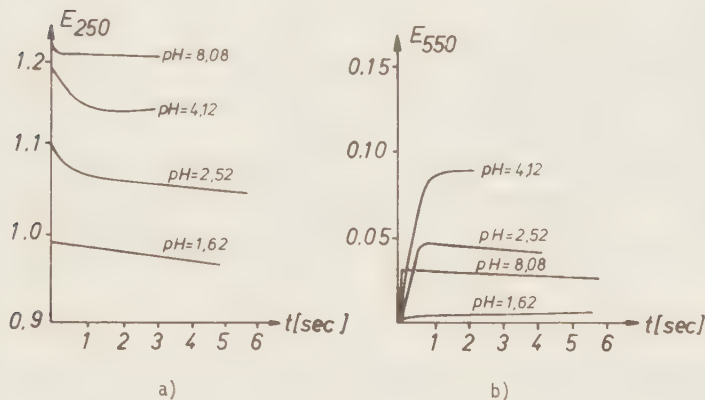


Abb. 34 a-b: $E(t) = f(pH)$ der Reaktion $Q + PPD$; $d = 1$ cm

$$[Q]_0 = [PPD]_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$Q + PPD$ verhält sich ganz analog $Q + Aph$ (vgl. Kap. IV.2.2.2. und Abb. 31). Bei 250 nm fällt auf, daß die Extinktionswerte für $t \rightarrow 0$ vom pH-Wert abhängen. Dies liegt daran, daß PPD und $PPDH^+$ hier ebenfalls absorbieren, während die zweifach protonierte Form $PPDH_2^{2+}$ ($pK_{2p} = 2,4$) ein benzolähnliches Spektrum aufweist, also bei 250 nm keine Extinktion zeigt.

b) $H_2Q + QDI$:

Die Reaktion $H_2Q + QDI$ wurde wie die Reaktion $Q + PPD$ bei zwei Wellenlängen gemessen, die pH-Abhängigkeit der Extinktion-Zeitverläufe ist in Abb. 35 dargestellt:

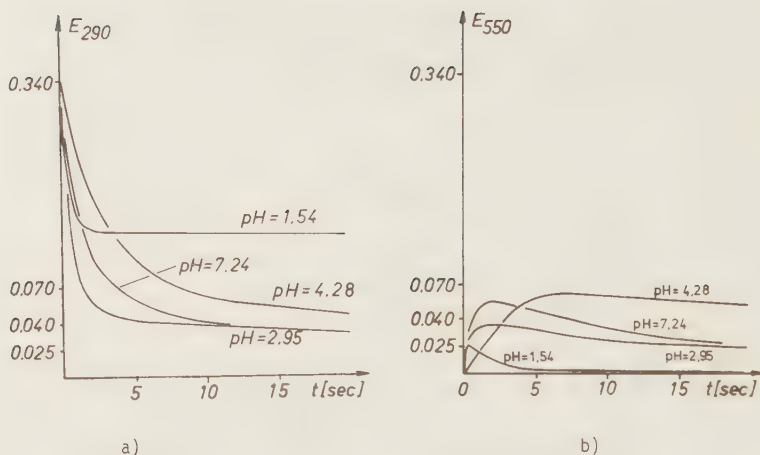


Abb. 35 a-b: $E(t) = f(\text{pH})$ der Reaktion $\text{H}_2\text{Q} + \text{QDI}$; $d = 0,44 \text{ cm}$
 $[\text{H}_2\text{Q}]_0 = [\text{QDI}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

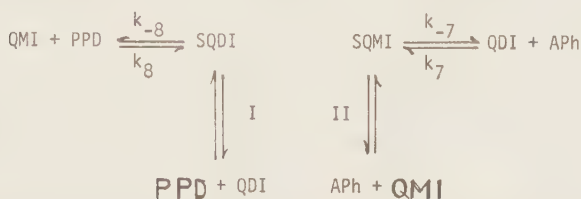
Aus Abb. 35b ist ersichtlich, daß die maximale und die Gleichgewichtskonzentration des Radikals mit steigendem pH-Wert wie im System $\text{H}_2\text{Q} + \text{QMI}$ zunimmt (vgl. Kap. IV.2.2.2. und Abb. 9 und 10).

Bei $\text{pH} = 1,54$ ist die Gleichgewichtskonzentration an QDI (290 nm) scheinbar wesentlich größer als bei pH-Werten ≥ 3 . Die hohe Extinktion rührt aber nicht von QDI sondern von QMI her, das durch Deaminierung von QDI entstanden ist. Auch wenn bei $\text{pH} = 1,5$ die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen QDI und H_2Q rund dreimal größer ist, als die der Deaminierung des QDI (vgl. Abb. 33) wird in ca. einer Sekunde die Hälfte des QDI durch Deaminierung in QMI verwandelt (Reaktion 1. Ordnung), die andere Hälfte reagiert mit H_2Q zu $\text{Q} + \text{PPD}$ (Reaktion 2. Ordnung). Das gebildete QMI reagiert bei diesem pH-Wert nur sehr langsam mit H_2Q bzw. PPD (vgl. Abb. 30 und 26) und ergibt somit eine hohe und konstante Extinktion.

IV. 3. Gemischte Disproportionierungskinetik $S_i + S_j \begin{matrix} \nearrow \text{Ox}_i + \text{Red}_j \\ \searrow \text{Ox}_j + \text{Red}_i \end{matrix}$

IV. 3. 1. Direkte Messung

Die direkte Messung der Rückreaktionen k_{-7} und k_{-8} (vgl. Schema 9) scheiterte. Versuchte man z.B. die Reaktion von SQDI mit SQMI zu messen, so mußte man das System nach einer Seite hin abpuffern, so daß die Reaktion gezielt in eine Richtung z.B. k_{-7} verläuft:



Schema 9: Mischung von zwei einfachen Synproportionierungsgleichgewichten zur Messung einer gemischten Disproportionierungsreaktion

Mischt man das Gleichgewicht I mit dem Gleichgewicht II zusammen, die zur Pufferung hohe Konzentrationen an PPD bzw. QMI enthalten, so wird immer die schnelle Reaktion von PPD mit QMI beobachtet und nicht die gewünschte Reaktion von SQDI mit SQMI.

IV. 3. 2. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

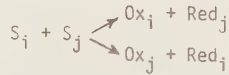
Aus den berechneten Gleichgewichtskonstanten (vgl. Kap. III.2.) und den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion (vgl. Kap. IV.2., Tabelle 2) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion berechnen.

Als Beispiel seien die Reaktionen $\text{QDI}^+ + \text{H}_2\text{Q} \xrightleftharpoons{K_2} \text{SQDI}^+ + \text{SQH}$ angeführt. Die Gleichgewichtsmessung fand bei $\text{pH} = 6,3$ statt (vgl. Kap. III.4.). Aus den Potentialen ergab sich ein $K_2 = [\text{SQDI}^+] \cdot [\text{SQH}] / [\text{QDI}^+] \cdot [\text{H}_2\text{Q}] = k_2 / k_{-2} = 7,98 \cdot 10^{-3}$; aus Abb. 25 entnimmt man $\lg(dE/dt)_{t \rightarrow 0}^{290} = -0,2$; daraus errechnet sich mit $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ein $k_2 = 1,7 \cdot 10^4$; es folgt für $k_{-2} = 1,7 \cdot 10^4 / 7,98 \cdot 10^{-3} = 2,1 \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$.

Entsprechend ermittelte Daten für zwei pH-Werte sind in Tabelle 4 ange-

geben.

Tabelle 4 Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierungsreaktionen



k (l/mol·s)	Produkte $Ox_i + Red_j$	Reaktionen $S_i + S_j$	Produkte $Ox_j + Red_i$	k(l/mol·s)	pH
$2 \cdot 10^7$	$Q + PPDH^+$	$SQH/SQDI^+$	$H_2Q + QDI^+$	10^7	4
$3 \cdot 10^6$	$Q + APhH^+$	$SQH/SQMIH^+$	$H_2Q + QMI^+$	$3 \cdot 10^7$	
10^6	$QMI^+ + PPDH^+$	$SQMIH^+/SQDI^+$	$APhH^+ + QDI^+$	10^4	
$5 \cdot 10^6$	$Q + PPD$	$SQ^-/SQDI^+$	$HQ^- + QDI^+$	10^6	7
10^6	$Q + APh^-$	$SQ^-/SQMI$	$Q^2 + QMI^+$	$6 \cdot 10^7$	
10^7	$QMI^+ + PPD$	$SQMI/SQDI^+$	$APh + QDI^+$	10^4	

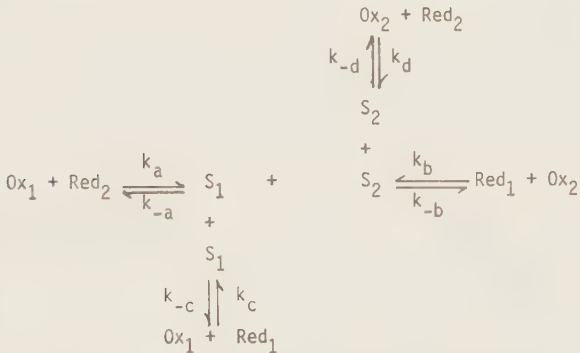
Für andere pH-Werte ermittelt man die Konstanten wie oben angegeben.

Mit den Geschwindigkeitskonstanten der einfachen Synproportionierungs- und Disproportionierungsreaktionen in Kap. IV.1. und denen der gemischten Synproportionierung in Tabelle 2 sind somit sämtliche meß- und berechenbaren Geschwindigkeitskonstanten aller drei Gleichgewichtssysteme bekannt. Einige Konstanten der Synproportionierung konnten allerdings nicht gemessen werden, z.B. $QMI^+ + PPDH^+$, vgl. Tabelle 2.

V. Reaktionsmechanismus

V.1. Einfache Näherung unter Vernachlässigung einiger Gleichgewichte

Bisher wurde eine Reihe von Geschwindigkeitskonstanten aus der Anfangssteigung bestimmt. Das Reaktionsschema ist aber zu kompliziert um mit Messungen der Anfangsgeschwindigkeit einen Mechanismus bestimmen zu können. Dafür ist der gesamte Zeitverlauf $E(t)$ nötig. Eine Vereinfachung, um gemessenen und berechneten Zeitverlauf vergleichen zu können wäre möglich, wenn K_c , $K_d \gg 1$ und $K_b \gg K_a$:



Schema 10: Allgemeine Formulierung für Einelektronenschritt;

$$K_i = S_i S_j / \text{Ox}_i \text{Red}_j$$

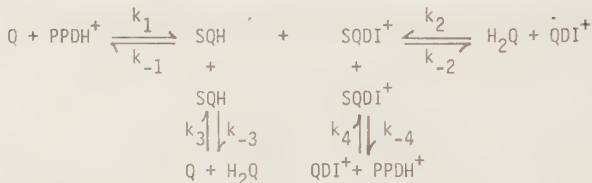
dann bleibt von dem komplizierten Schema 10 lediglich das Gleichgewicht

$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{S}_1 + \text{S}_2$ übrig. Dies wurde von Bernasconi und Wang [25] ausgenutzt, die ihre Substanzen so wählen konnten, daß diese Vereinfachung eintrat.

Dieses Vorgehen war in unserem Fall nicht möglich, da alle Gleichgewichtskonstanten von derselben Größenordnung sind. Es zeigte sich, daß selbst im günstigsten Fall das System noch so kompliziert war, daß es durch einfache Näherungen nicht durchschaubar wurde.

Ein solch günstiger Fall liegt vor, wenn $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ am System beteiligt ist,

wie z.B. im System $Q + PPD \rightleftharpoons H_2Q + QDI$ (Schema 11):



Schema 11: System mit $K_i \gg K_j$: $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 2,9 \cdot 10^{-3}$,
 $K_3 = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $K_4 = 3,2$, für $pH = 4,3$

Hier ist $K_3 \ll K_1$, K_2 , K_4 ($pH \approx 9$) und daher $[SQH]$ im Gleichgewicht verschwindend klein. Untersucht man die Reaktion $Q + PPDH^+$, die langsam ist, so sind die Folgegleichgewichte (2) (3) (4) immer eingestellt. Aus Abb. 10 (S. 23) ersieht man, daß die Gleichgewichtskonzentration von SQH sehr klein ist. Da $k_{-3} \gg k_{-1}$, k_{-2} , k_{-4} , bildet sich auf diesem Weg (k_{-3}) Q zurück und H_2Q entsteht als Produkt. Primär entstandenes $SQDI$ kann also nur mit sich selbst reagieren und bildet das zweite Reaktionsprodukt QDI und den Ausgangsstoff PPD zurück. Formal bildet sich also Q und PPD zurück, wie in dem einfachen Gleichgewicht



Tatsächlich erhält man mit diesem Ansatz eine sehr gute Anpassung an die Meßkurve: die Bildung von $SQDI$ wird für den gesamten Zeitverlauf (vgl. Abb. 36) korrekt wiedergegeben.

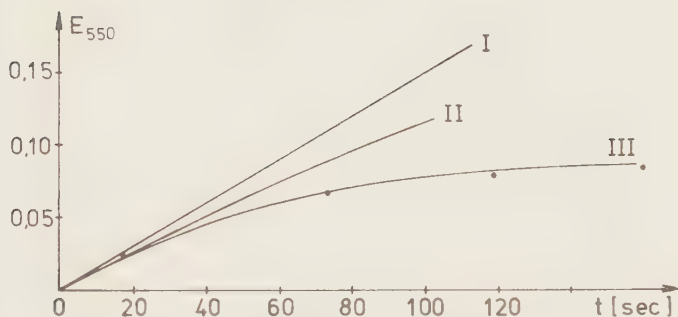
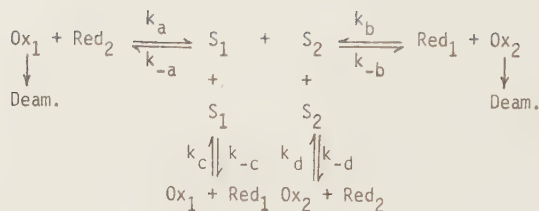


Abb. 36 $[Q]_0 = [PPD]_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1 \text{ cm}$; $\text{pH} = 4,88$
 I = Tangente $(dE/dt)_{t \rightarrow 0}$ mit $k_1 = 28$; II Gl. (54) mit $k_1 = 25$
 und $k_{-1} = 0$; III Gl. (54) mit $k_1 = 25$ und $k_{-1} = 1,8 \cdot 10^3$
 $(\text{l/mol} \cdot \text{s})$ und Meßkurve

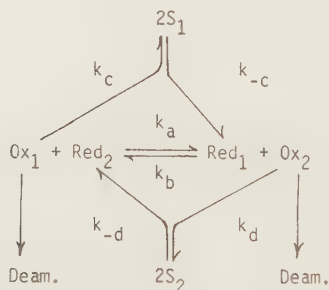
Diese Übereinstimmung sagt aber nichts über den Mechanismus aus; es läßt sich lediglich folgern, daß auch die exakte Rechnung in diesem Fall nicht weiterführen würde. Die Rechnung ist daher besser für Systeme geeignet, deren Primärreaktion nicht wesentlich langsamer als die Einstellung der Folgegleichgewichte ist. Dann aber ist die exakte Rechnung des Gesamtsystems von Nöten. Es ist also erforderlich ein Rechenprogramm für die numerische Berechnung des Gesamtsystems aufzustellen.

V.2. Numerische Berechnung des Gesamtsystems

Es gilt die zwei Fälle mit Ein- und Zweielektronenschritten (Schema 12 und 13) zu unterscheiden:



Schema 12: Allgemeine Formulierung für Einelektronenschritt



Schema 13: Allgemeine Formulierung für Zweielektronenschritt

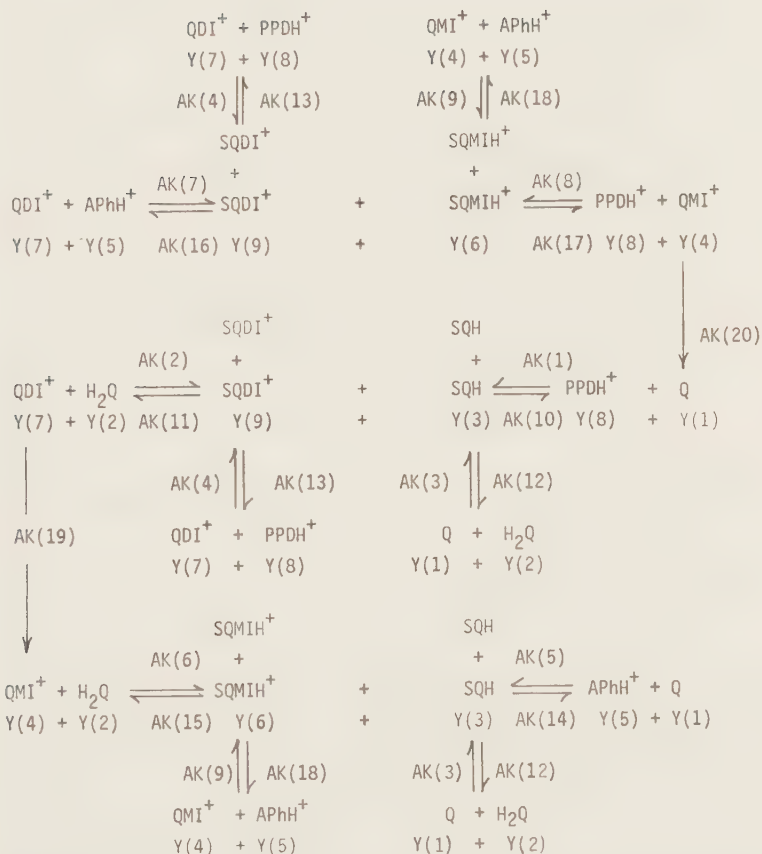
Zur Aufstellung der kinetischen Gleichungen für Schema 12 und 13, die auch die Deaminierung enthalten, werden folgende Symbole eingeführt:

$Y(n)$ = Konzentration des Stoffes n ($n = 1-9$)

$F(n)$ = $dY(n)/dt$ = Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes n

$AK(m)$ = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion m ($m = 1-24$)

Dann läßt sich Schema 1 (S. 6) folgendermaßen umschreiben (Schema 14):



Schema 14: Entspricht Schema 1, aber mit Symbolen des Rechenprogrammes

Diesem Schema entnimmt man für Ein- und Zweielektronenschritt durch Vergleich mit Schema 12 und 13 die beiden kinetischen Ansätze I und II:

I) Kinetischer Ansatz für Einelektronenschritt (Schema 12):

$$\begin{aligned}
 F(1) &= -\Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(4) + \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(1) + \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(3) \cdot Y(2) \\
 &\quad + Y(1) \cdot Y(1) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(14) \cdot Y(3) \cdot Y(1) + \Delta K(27) \cdot Y(4) + \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) \\
 &\quad - \Delta K(22) \cdot Y(1) \cdot Y(4) \\
 F(2) &= \Delta K(11) \cdot Y(1) \cdot Y(2) - \Delta K(2) \cdot Y(2) \cdot Y(7) + \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(3) \cdot Y(2) \cdot Y(1) \\
 &\quad + \Delta K(15) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(6) \cdot Y(2) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(23) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(24) \cdot Y(2) \cdot Y(5) \\
 F(3) &= \Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(10) \cdot Y(3) \cdot Y(9) - 2 \cdot \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) + 2 \cdot \Delta K(1) \\
 &\quad + Y(2) \cdot Y(1) + \Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(14) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(21) \cdot Y(2) \cdot Y(7) + \Delta K(5) \cdot Y(2) \\
 &\quad + Y(2) \cdot Y(4) - \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(9) - \Delta K(15) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(27) \cdot Y(1) \cdot Y(6) - \\
 &\quad - \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(24) \cdot Y(2) \cdot Y(5) \\
 F(4) &= \Delta K(15) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(6) \cdot Y(2) \cdot Y(4) + \Delta K(18) \cdot Y(6) \cdot Y(5) - \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(17) \cdot Y(3) \cdot Y(6) - \Delta K(3) \cdot Y(4) \cdot Y(8) + \Delta K(19) \cdot Y(7) - \Delta K(27) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(23) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) \\
 F(5) &= -\Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(14) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(19) \cdot Y(6) \cdot Y(5) - \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) \\
 &\quad + Y(4) - \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) + \Delta K(16) \cdot Y(9) \cdot Y(6) \\
 &\quad + \Delta K(24) \cdot Y(2) \cdot Y(5) - \Delta K(23) \cdot Y(3) \cdot Y(5) \\
 F(6) &= \Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(14) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(6) \cdot Y(2) \cdot Y(4) - \Delta K(15) \cdot Y(3) \cdot Y(6) \\
 &\quad + 2 \cdot \Delta K(3) \cdot Y(2) \cdot Y(1) + \Delta K(18) \cdot Y(6) \cdot Y(5) + \Delta K(17) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(19) \cdot Y(7) + \Delta K(8) \cdot Y(4) \\
 &\quad - \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(9) - \Delta K(15) \cdot Y(3) \cdot Y(6) + \Delta K(27) \cdot Y(1) \cdot Y(6) - \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(24) \cdot Y(2) \cdot Y(5) \\
 &\quad + Y(1) \cdot Y(1) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(23) \cdot Y(3) \cdot Y(5) - \Delta K(24) \cdot Y(2) \cdot Y(5) \\
 F(7) &= \Delta K(13) \cdot Y(3) \cdot Y(9) - \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) + \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(2) \cdot Y(2) \cdot Y(1) \\
 &\quad + Y(7) - \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) + \Delta K(16) \cdot Y(9) \cdot Y(6) - \Delta K(19) \cdot Y(7) \\
 F(8) &= -\Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(10) \cdot Y(3) \cdot Y(9) + \Delta K(13) \cdot Y(3) \cdot Y(9) - \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) \\
 &\quad + Y(7) - \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) + \Delta K(17) \cdot Y(3) \cdot Y(6) \\
 F(9) &= \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) - \Delta K(16) \cdot Y(9) \cdot Y(6) + \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) - \Delta K(17) \cdot Y(3) \cdot Y(6) \\
 &\quad + Y(5) - 2 \cdot \Delta K(13) \cdot Y(3) \cdot Y(9) + 2 \cdot \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) + \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(3) + \Delta K(2) \cdot Y(2) \cdot Y(1) \\
 &\quad - \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(11) \cdot Y(3) \cdot Y(3)
 \end{aligned}$$

II) Kinetischer Ansatz für Zweielektronenschritt (Schema 13):

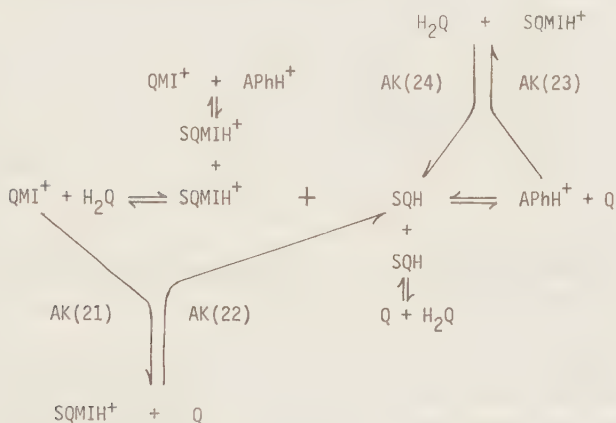
$$\begin{aligned}
 F(1) &= -\Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(8) + \Delta K(2) \cdot Y(7) \cdot Y(2) - \Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(6) \cdot Y(4) \cdot Y(2) \\
 &\quad + \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(3) \cdot Y(2) \cdot Y(1) + \Delta K(20) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) - \Delta K(22) \cdot Y(1) \cdot Y(5) \\
 F(2) &= \Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(8) - \Delta K(2) \cdot Y(7) \cdot Y(2) + \Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(6) \cdot Y(4) \cdot Y(2) \\
 &\quad + \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) - \Delta K(3) \cdot Y(2) \cdot Y(1) \\
 F(3) &= 2 \cdot \Delta K(3) \cdot Y(1) \cdot Y(2) - 2 \cdot \Delta K(12) \cdot Y(3) \cdot Y(3) \\
 &\quad - \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) + \Delta K(22) \cdot Y(1) \cdot Y(5) \\
 F(4) &= \Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) - \Delta K(6) \cdot Y(4) \cdot Y(2) + \Delta K(18) \cdot Y(6) \cdot Y(6) - \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) - \Delta K(8) \cdot Y(4) \cdot Y(8) + \Delta K(13) \cdot Y(7) - \Delta K(20) \cdot Y(4) \\
 &\quad - \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) + \Delta K(22) \cdot Y(1) \cdot Y(5) \\
 F(5) &= -\Delta K(5) \cdot Y(1) \cdot Y(5) + \Delta K(6) \cdot Y(4) \cdot Y(2) + \Delta K(18) \cdot Y(6) \cdot Y(6) - \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) \\
 &\quad + \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) + \Delta K(8) \cdot Y(4) \cdot Y(8) \\
 F(6) &= 2 \cdot \Delta K(9) \cdot Y(5) \cdot Y(4) - 2 \cdot \Delta K(18) \cdot Y(6) \cdot Y(6) \\
 &\quad + \Delta K(21) \cdot Y(3) \cdot Y(4) - \Delta K(22) \cdot Y(1) \cdot Y(5) \\
 F(7) &= \Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(8) - \Delta K(2) \cdot Y(7) \cdot Y(2) + \Delta K(13) \cdot Y(7) \cdot Y(9) - \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) \\
 &\quad + \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) + \Delta K(8) \cdot Y(4) \cdot Y(8) - \Delta K(19) \cdot Y(7) \\
 F(8) &= -\Delta K(1) \cdot Y(1) \cdot Y(8) + \Delta K(2) \cdot Y(7) \cdot Y(2) + \Delta K(13) \cdot Y(7) \cdot Y(9) - \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) \\
 &\quad + \Delta K(7) \cdot Y(7) \cdot Y(5) - \Delta K(8) \cdot Y(4) \cdot Y(8) \\
 F(9) &= 2 \cdot \Delta K(4) \cdot Y(8) \cdot Y(7) - 2 \cdot \Delta K(13) \cdot Y(7) \cdot Y(9)
 \end{aligned}$$

Da die Deaminierung im kinetischen Ansatz berücksichtigt wurde, enthalten die Differentialgleichungssysteme alle drei Gleichgewichtssysteme und je nach Wahl der Ausgangsbedingungen erhält man die einzelnen Teilsysteme.

So entspricht z.B. die Reaktion $H_2Q + QDI$ den Bedingungen $Y(2)_0$ und $Y(7)_0 = c_0$ und alle anderen $Y(n)_0 = 0$.

Beide kinetischen Ansätze für Ein- und Zweielektronenschritt stellen Differentialgleichungssysteme dar, die als Unterprogramme in den Rechner eingegeben werden. Zur Lösung verwendet man ein Rechenprogramm

aus der Programmbibliothek für "stiff differential equation systems".
Das Rechenprogramm enthält für das System $Q + Aph \rightleftharpoons H_2Q + QMI$ zusätzlich die Reaktionen von S mit Red/Ox:



Schema 15: System $QMI + H_2Q \rightleftharpoons Aph + Q$, zusätzlich mit den Reaktionen S + Red/Ox.

Die Reaktionen AK(21) - AK(24) wurden probeweise eingeführt; es stellte sich aber heraus, daß die Meßkurven ohne sie berechnet werden können; es zeigte sich, daß sie sich in der Rechnung erst dann bemerkbar machen, wenn $AK(21) > 10^8$ l/mol.s. Erst dann wird $+dSQMI/dt$ merklich beschleunigt, betrachtet man die Reaktion $QMI + H_2Q$ (pH = 7) in Schema 15.

Die Differentialgleichungssysteme enthalten eine Vereinfachung: Bei der allgemeinen Säurekatalyse von $QDI + PPD \rightleftharpoons (QDI \cdot PPD) \rightarrow 2SQDI$ mit $PPDH^+$ als Katalysator (vgl. Kap. IV.1.2.) wurde statt $k_4 \cdot QDI^+ \cdot PPD \cdot PPDH^+$ mit k_4 als Geschwindigkeitskonstante dritter Ordnung $k_4^* \cdot QDI^+ \cdot PPD$ mit einer entsprechenden Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k_4^* = k_4 \cdot PPDH^+$) angesetzt; die Einstellung des Synproportionierungsgleichgewichtes verläuft also in der Rechnung (für größere Zeiten) schneller als es der Wirklichkeit entspricht, da mit der Zeit die Konzentration von $PPDH^+$ abnimmt. Der Grund für diese Vereinfachung liegt darin, daß durch das Verschwinden von $PPDH^+$ je nach System Aph bzw. H_2Q gebildet wird,

die ebenfalls katalytisch wirksam sein können, über deren Geschwindigkeitskonstanten aber nichts bekannt ist. Außerdem ist wegen Radikalbildung die Konzentration von $\text{PPDH}^+ + \text{AphH}^+$ (bzw. $\text{PPDH}^+ + \text{H}_2\text{Q}$) $< \text{PPDo}$. Wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeitskonstanten, mit denen PPDH^+ , AphH^+ oder H_2Q katalysieren, ähnlich sind, so ist der Fehler nicht allzu groß; es hat sich gezeigt, daß in der Rechnung keine diesbezüglichen Abweichungen auftreten. Das Programm ermöglicht den Ausdruck der einzelnen Konzentrationsverläufe $c_i(t)$ sowie den der Extinktionen $E(t)_\lambda$ mit $\lambda = 290$ und 550 nm und deren graphische Darstellung. Der Extinktions-Zeitverlauf wurde aus $\sum \epsilon_i \cdot c_i(t)$ berechnet, unter Verwendung der Extinktionskoeffizienten, die aus den Spektren Abb. 3a-c zu entnehmen sind.

V.2.1. Unterscheidung von Ein- und Zweielektronenschritten mit Hilfe der Computerberechnung

Bei vielen Reaktionen $\text{Ox}_i + \text{Red}_j$ beobachtet man bei 550 nm (SQDI, SQMI) eine Induktionsperiode. Dies kann als Hinweis auf eine Zweielektronenübertragung (vgl. Rechnung Abb. 42) gedeutet werden, nicht jedoch als Beweis dafür.

Eine Induktionsperiode bei 550 nm tritt nämlich auch dann auf, wenn $\text{Ox}_i + \text{Red}_j$ mit einem Begegnungskomplex im Gleichgewicht steht und dieser mit S_i und S_j :



Ob es nach diesem Mechanismus zu einer Induktionsperiode bei 550 nm kommt, hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_α , $k_{-\alpha}$, k_β , $k_{-\beta}$ ab.

Es kann also zur Unterscheidung von Ein- und Zweielektronenschritten auf die numerische Berechnung nicht verzichtet werden.

Um anhand einer gegebenen Meßkurve durch Rechnung sicher zwischen Ein- und Zweielektronenschritten unterscheiden zu können, muß gewährleistet sein, daß nicht durch geschickte Wahl der Geschwindigkeitskonstanten die Berechnung für Ein- und Zweielektronenschritt austauschbar werden. So wurden die nach der Methode der Anfangssteigung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in das Rechenprogramm eingesetzt und durch gleichsinnige Variation der Konstanten von Hin- und Rückreaktion (k^+ und k^-)

geprüft, inwiefern sich die Kurvengestalt verändert. $\vec{k}$ und $\overleftarrow{k}$ wurden jeweils so variiert, daß die thermodynamisch festliegende Gleichgewichtskonstante $K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$ erhalten blieb, und die kinetisch bei ausgeschlossener Deaminierung berechneten Endwerte ($t \rightarrow \infty$, k_{10} , $k_{11} = 0$, vgl. Schema 1) mit den thermodynamisch berechneten Gleichgewichtskonzentrationen übereinstimmten. Als günstige Meßkurve zur Unterscheidung von Ein- und Zweielektronenschritten hat sich der Zeitverlauf der Radikalkonzentrationen (550 nm) erwiesen. Besonders in jenen Fällen, wo ein Maximum durchlaufen wird, erweist sich der Zeitpunkt des Maximums als sicheres Kriterium für Ein- und Zweielektronenschritt.

So wird z.B. bei der Reaktion von QMI + H₂Q (vgl. Abb. 41 und 42) ein Maximum bei 550 nm durchlaufen, das im Verlauf des Zweielektronenschrittes bei wesentlich kürzeren Zeiten liegt, als beim Eielektronenschritt. Versucht man im Fall des Eielektronenschrittes durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten das Maximum nach kleineren Zeiten zu verschieben, so stellt man fest, daß dies im sinnvollen Variationsbereich der Geschwindigkeitskonstanten, der durch die Meßwerte von k_4 und K_4 und durch den Zusammenhang der K_4 Gl. (15) beschränkt wird, nicht möglich ist. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden im Bereich $10 \cdot k_{\text{gem.}} > k_{\text{var.}} > 1/10 \cdot k_{\text{gem.}}$ variiert. Die Unterscheidung zwischen Ein- und Zweielektronenschritt soll an zwei Beispielen demonstriert werden:

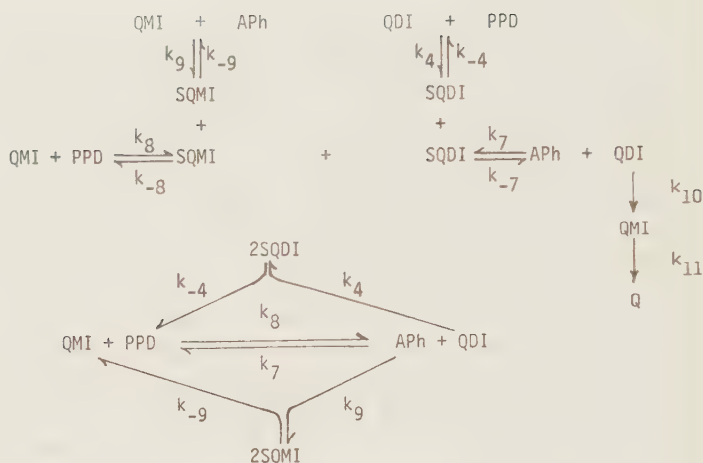
a) QMI + PPD bei pH = 8,6 und b) QMI + H₂Q bei pH = 7,1.

a) Reaktion von QMI + PPD bei pH = 8,6

Die Berechnungen erfolgten mit den Geschwindigkeitskonstanten (l/mol·s):

$$k_8 = 4,1 \cdot 10^8, k_{-8} = 5,83 \cdot 10^7, k_7 = 2,31 \cdot 10^7, k_{-7} = 1,13 \cdot 10^6; k_{11} = 3,98 \text{ s}^{-1} \\ k_9 = 2,31 \cdot 10^7, k_{-9} = 3,15 \cdot 10^5, k_4 = 2,78 \cdot 10^5, k_{-4} = 4,15 \cdot 10^5; k_{10} = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_i wurden aus Tabelle 2 entnommen und mit Hilfe der Protonierungskonstanten auf den gewünschten pH umgerechnet.



Schema 16: Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung von Ein- und Zweielektronenübertragung; formuliert ohne Ladungen und Protonen

Die Ergebnisse der Berechnung mit den oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 37 und 38 zu sehen; sie zeigen die Konzentrations-Zeitverläufe der einzelnen Substanzen bis etwa zur Einstellung des Gesamtgleichgewichtes (ca. 0,05 sec.).

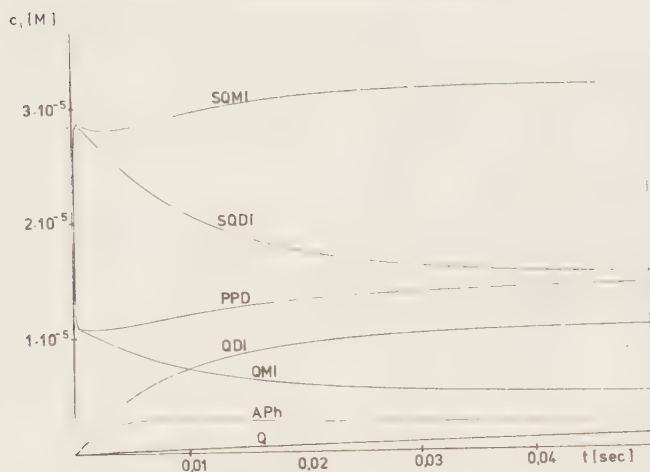


Abb. 37 Berechneter Konzentrationsverlauf der Reaktion QMI + PPD, $pH = 8,6$; $1e^-$ -Schritt, $[PPD]_0 = [QMI]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M, $t = 0,05$ s.

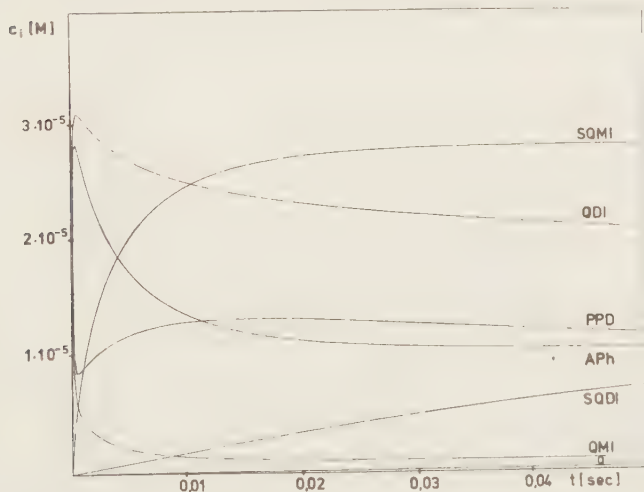


Abb. 38 Berechneter Konzentrationsverlauf der Reaktion QMI + PPD; $pH = 8,6$; $2e^-$ -Schritt; $[PPD]_0 = [QMI]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M, $t = 0,05$ s.

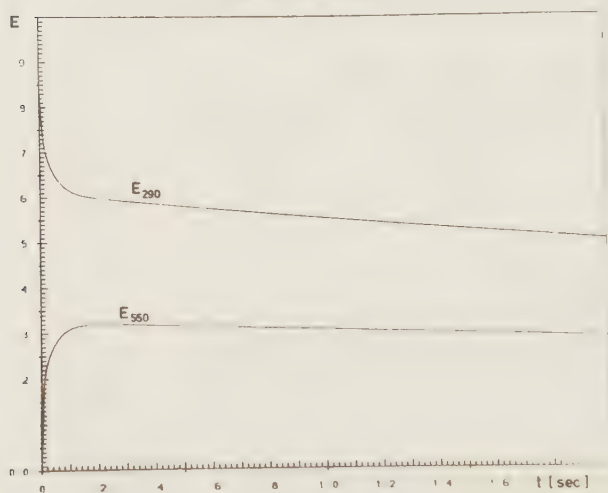
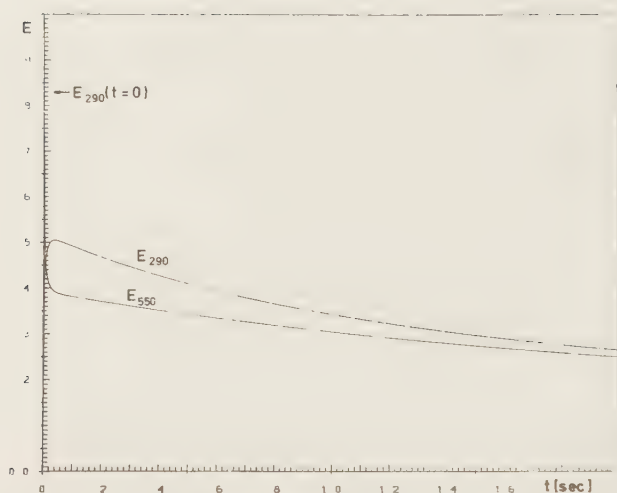


Abb. 39 Berechneter Extinktionsverlauf der Reaktion QMI + PPD;
 pH = 8,6; t = 2 sec. d = 1 cm; [PPD]₀ = [QMI]₀ = 4 · 10⁻⁵ M
 oben: 1e⁻-Schritt, unten: 2e⁻-Schritt.

Zum einfacheren Vergleich mit den Meßdaten (Abb. 40) ist in Abb. 39 der Extinktionsverlauf bei 290 und 550 nm berechnet worden. In beiden Abbildungen ist die schnelle Einstellung der Gleichgewichte (nach ca. 0,05 sec) und die sich anschließende langsame Deaminierung zu erkennen.

Wenn man beim Vergleich von Abb. 39 mit Abb. 40 die verschiedenen Schichtdicken berücksichtigt, erkennt man eine gute qualitative Übereinstimmung. Es wurde auf eine Optimierung durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten und Extinktionskoeffizienten im Rahmen der Meßungenauigkeit verzichtet und die ursprünglichen Meßwerte (wie auch in Abb. 43) in der Rechnung verwendet.

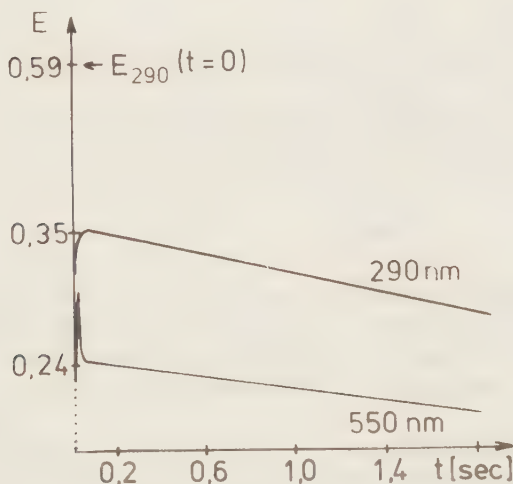
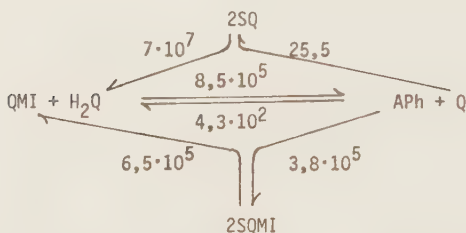
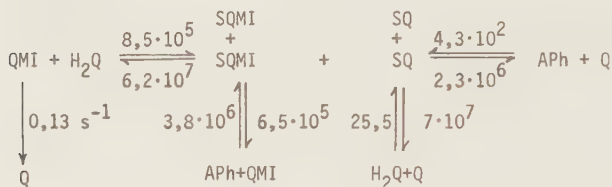


Abb. 40 Meßkurven ($U(t)$) der Reaktion $\text{QMI} + \text{PPD}$; $[\text{PPD}]_0 = [\text{QMI}]_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 0,44 \text{ cm}$; auf der Ordinate sind statt Spannungswerte die daraus berechneten Extinktionswerte eingetragen

Je nach dem ob ein oder zwei Elektronen übertragen werden, resultiert also ein qualitativ völlig anderes Verhalten (vgl. Kap. IV.2.2.1. und Abb. 37 und 38). Der Vergleich von Meßkurve (Abb. 40) und Rechnung (Abb. 39) zeigt, daß es sich im Fall von $\text{QMI} + \text{PPD}$ um eine Einelektronenübertragung handelt (vgl. qualitative Diskussion; Abb. 28).

b) Reaktion von QMI + H₂Q bei pH = 7,1

Die Berechnung erfolgte mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten (l/mol·s):



Schema 17: Geschwindigkeitskonstanten im System $\text{QMI} + \text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{Aph} + \text{Q}$ bei pH = 7,1; formuliert ohne Ladungen und Protonen; oben: 1e⁻-Schritt, unten: 2e⁻-Schritt; die Geschwindigkeitskonstanten sind auf pH = 7,1 umgerechnete Werte aus Tabelle 2

Man erkennt in Abb. 42 deutlich, daß die Einstellung der Gleichgewichte beim Zweielektronenschritt schneller erfolgt; so liegt das Maximum von SQMI trotz Induktionsperiode bei wesentlich kleineren Zeiten (deutliches Kriterium für Zweielektronenschritt in diesem System).

Dies ist anschaulich so zu verstehen, daß beim Zweielektronenschritt nur zwei Gleichgewichte eingestellt werden müssen (das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{Q} + \text{Q} \rightleftharpoons 2\text{SQH}$ liegt extrem links; vgl. Abb. 8), während beim Eielektronenschritt alle vier Gleichgewichte eingestellt sein müssen bevor der Gesamtgleichgewichtszustand erreicht ist.

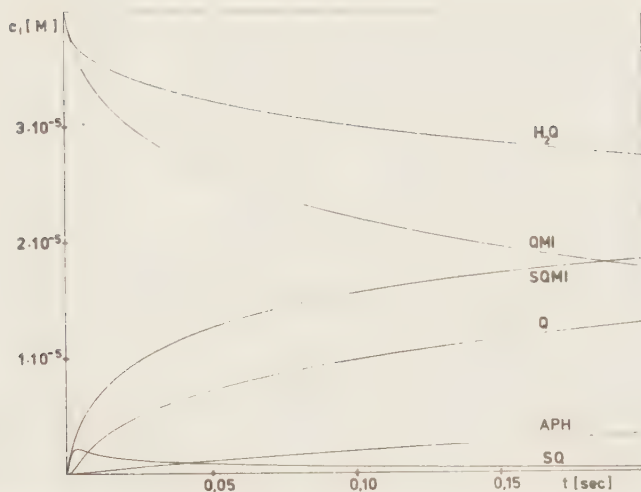


Abb. 41 Berechneter Konzentrationsverlauf der Reaktion $QMI + H_2Q$,
 $pH = 7,1$; $1e^-$ -Schritt; $[QMI]_0 = [H_2Q]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $t = 0,2$ sec.

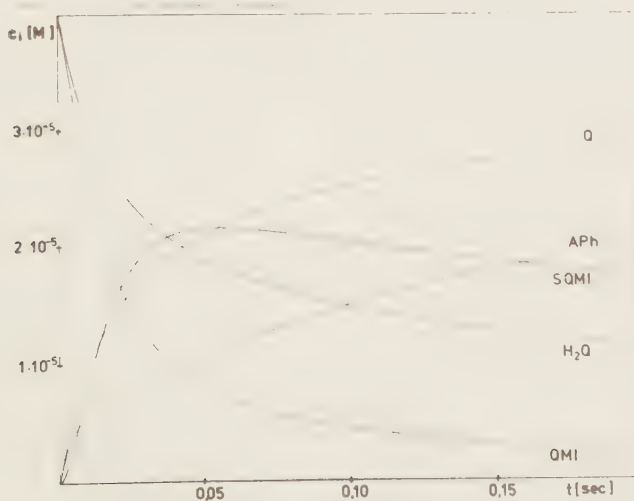


Abb. 42 Berechneter Konzentrationsverlauf der Reaktion $QMI + H_2Q$;
 $pH = 7,1$; $2e^-$ -Schritt $[QMI]_0 = [H_2Q]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M; $t = 0,2$ sec.

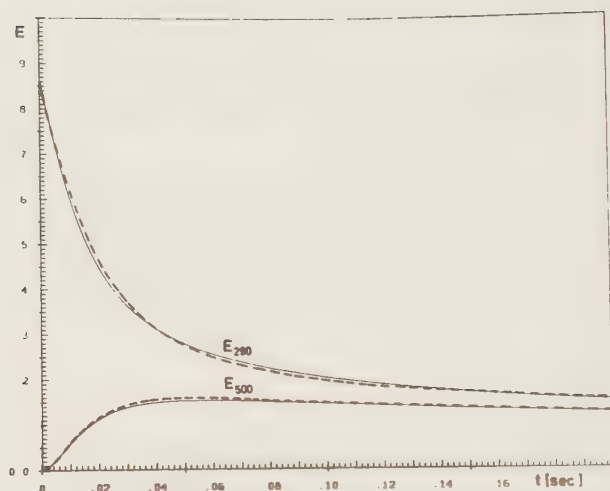


Abb. 43a: Berechnete $E(t)$ -Kurven und Meßkurve (gestrichelt); QMI + H_2Q ; $pH = 7,1$, $2e^-$ -Schritt; $[QMI]_0 = [H_2Q]_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$; $T = 0,2^2 sec$.

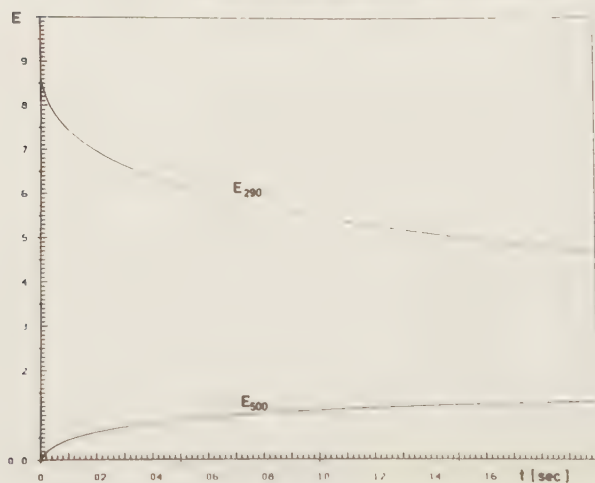


Abb. 43b: Berechnete $E(t)$ -Kurven; QMI + H_2Q ; $pH = 7,1$
 $1e^-$ -Schritt; $[QMI]_0 = [H_2Q]_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$; $t = 0,2 sec$.

In Abb. 43 zeigt der Vergleich von Rechnung und eingetragener Meßkurve (gestrichelt), daß es sich hier um eine Zweielektronenübertragung handelt.

Im Prinzip ist die Rechnung für jedes System und für jeden pH-Wert durchführbar, solange die protolytischen Gleichgewichte schnell eingestellt sind.

Es zeigt sich, daß die in Tabelle 2 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten, die nach der Methode der Anfangssteigung ermittelt wurden, mit denen die schließlich aus der Rechnung resultierten, gut übereinstimmen. Die Ungenauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten liegt also im Experimentellen und nicht im Auswertungsverfahren begründet. Es treten die üblichen experimentellen Fehler auf, wie z.B. Einwaage, Thermostatierung etc., der Hauptfehler dürfte aber in dieser Arbeit, in der Darstellung der instabilen Ausgangsverbindungen QOI/QMI und in deren Deaminierung zu suchen sein.

Es sei noch die Berechnung der am Anfang der Arbeit stehenden Reaktion angefügt (Abb. 1), nämlich die verblüffende Umwandlung von PPD in APh, wenn man eine saure PPD-Lösung, die mit Spuren eines Oxidationsmittels versetzt wurde, einige Stunden stehen läßt. Die Lösung enthält nach ca. 10 Stunden rund 90% APh, das sich anschließend langsam in H_2Q verwandelt. (vgl. S. 4 und Abb. 44).

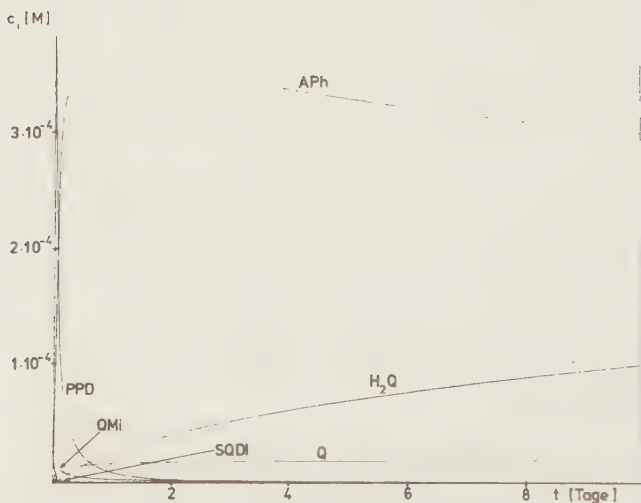


Abb. 44: Berechnete Umwandlung von PPD ($4 \cdot 10^{-4} M$) in APH durch 5% Oxidationsmittel (QDI); Einelektronenmechanismus; pH = 1,95
 $k_3 = 1,7$; $k_4 = 4 \cdot 10^3$; $k_5 = 0,3$; $k_6 = 80$; $k_7 = 5,7 \cdot 10^3$;
 $k_8 = 4,5 \cdot 10^2$; $k_9 = 2,8 \cdot 10^3$; $k_{-3} = 5 \cdot 10^8$; $k_{-4} = 2,7 \cdot 10^3$;
 $k_{-5} = 2,6 \cdot 10^6$; $k_{-6} = 9,7 \cdot 10^6$; $k_{-7} = 2,7 \cdot 10^4$; $k_{-8} = 2,3 \cdot 10^5$
 $k_{-9} = 1 \cdot 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$
 $k_{10} = 0,26$ und $k_{11} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

V. 3. Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte - Diffusion, Elektronen- und Protonenübertragung

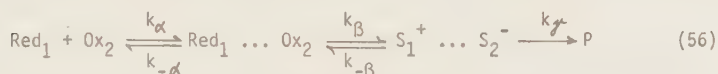
V. 3. 1. Korrelation der beobachteten Geschwindigkeitskonstante mit der freien Energie des Elektronenübergangs

Obwohl die Elektronen- und Protonenübertragungsreaktionen vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten besitzen, kann man annehmen, daß die Protonenübertragung in den gepufferten Systemen viel schneller erfolgt. Da die Elektronenübertragung eine Reaktion zweiter Ordnung ist, und die verwendeten Ausgangskonzentrationen klein sind ($< 10^{-4} M$) ist deren Geschwin-

digkeit kleiner als die der Protonierung, die bei dem verwendeten Pufferüberschuß ($\sim 10^{-2}$ M) eine Reaktion pseudo 1.-Ordnung darstellt.

Daß wirklich der Elektronenübergang geschwindigkeitsbestimmend ist, kann durch Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit den Redoxpotentialen der jeweiligen Reaktionspartner gezeigt werden.

Allgemein gilt für eine Elektronenübertragung von Donor (=Red) auf Akzeptor (=Ox) folgendes Reaktionsschema:



Gl. (56) stellt eine angepaßte Version des allgemeinen Reaktionsschemas von Rehm und Weller [35] dar, das auf Marcus zurückgeht.

Dabei beschreibt das erste Gleichgewicht die Diffusion der Reaktanden, das zweite stellt den Elektronenübergang dar. k_p steht für die Diffusion der Produkte bzw. für eine weitere chemischen Reaktion (z.B. Protonierung).

Die Anwendung des Stationaritätsprinzips auf die Konzentration des Begegnungskomplexes $\text{Red}_1 \dots \text{Ox}_2$ und des Radikationenpaares $\text{S}_1^+ \dots \text{S}_2^-$ führt zur beobachteten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k:

$$k = \frac{k_{\alpha} k_{\beta} k_p}{(k_{-\beta} + k_p)(k_{-\alpha} + k_{\beta}) - k_{-\beta} k_{\beta}} \quad (57)$$

Die entscheidende Größe im Reaktionsschema Gl. (56) ist die freie Energie des Elektronenübergangs $\Delta G_{\beta} = RT \ln k_{\beta} = RT \ln k_{\beta}/k_{-\beta}$.

In Abb. 45 ist eine Analyse der Horiuti-Polanyi-Beziehung zwischen ΔG_{β} und $\Delta G_0^{\ddagger}$ wiedergegeben [42].

Wenn $\Delta G_{\beta} = 0$, dann ist die Aktivierungsenergie $\Delta G_0^{\ddagger}$. Sie wird mit der Reorientierungsenergie des Lösungsmittels in Verbindung gebracht [43].

Wenn man durch Erhöhung des Oxidationspotentials des Donors ΔG_{β} erholt (gestrichelte Parabel in Abb. 45), nimmt auch die Aktivierungsenergie der Reaktion zu, aber nicht im vollen Umfang der Erhöhung von ΔG_{β} . Aus geometrischen Gründen erhöht sich die Aktivierungsbarriere nur um den Bruchteil α der Änderung der gesamten freien Energie ΔG_{β} .

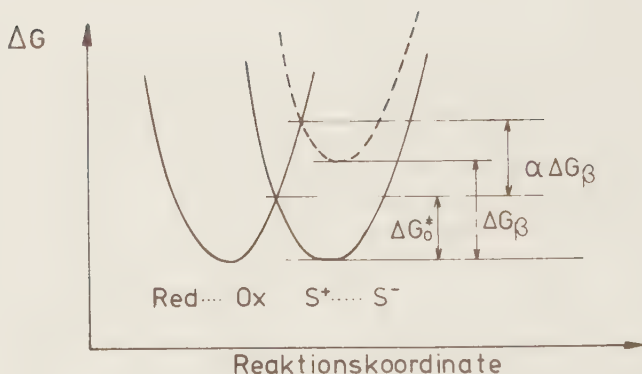
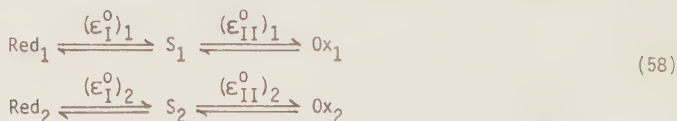


Abb. 45: Beziehung zwischen ΔG_β und ΔG_0^* für eine endergonische Elektronenübertragungsreaktion

ΔG_β läßt sich durch die Normalpotentiale von Donor und Akzeptor darstellen. Diese sind durch folgendes Reaktionsschema definiert:



$$\Delta G_\beta = (\epsilon_I^0)_1 - (\epsilon_{II}^0)_2 + W_p - W_r \quad (59)$$

wobei die Arbeitsterme W_r , W_p die Energien bedeuten, die nötig sind, um Reaktanden bzw. Produkte auf den Abstand r des Begegnungskomplexes anzunähern bzw. von r auf ∞ zu entfernen.

$$|W_r| = |W_p| = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r \quad (60)$$

Je nach Größe der freien Energie des Elektronenübergangs ΔG_β (Gl. (59)) kann man drei Fälle unterscheiden [36]:

- a) Der Elektronenübergang (k_β) ist exergonisch ($\Delta G_\beta < 0$) und irreversibel, d.h. die Folgereaktion ist schneller als die Rückreaktion $k_\mu \gg k_{-\beta}$. Das ist der Fall, da die Elektronenübertragung exergonisch, also die ent-

sprechende Rückreaktion endergonisch und aktiviert sein muß. Wenn ΔG_{β} negativer als -20 kJ/mol wird ($\Delta E^0 \sim -200 \text{ mV}$), ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k ungefähr gleich der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten k_{α} und somit $k_{\beta} \gg k_{-\alpha}$ (vgl. Abb. 46b; $k_{\alpha} \sim k \sim 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s} \hat{=} RT \ln k = 50 \text{ kJ/mol}$). Die Ungleichungen auf Gl. (57) angewendet, führt darauf, daß k von ΔG_{β} unabhängig sein sollte. Derartige Fälle werden beobachtet [35,38].

- b) Der Elektronenübergang (k_{β}) ist endergonisch ($\Delta G > 0$) und reversibel ($k_{-\beta} \gg k_{\beta}$). Wie in a) sind diese Bedingungen miteinander verknüpft. Die Elektronenrückübertragung ($k_{-\beta}$) ist nun sehr schnell (exergonisch) und konkurriert erfolgreich mit der Diffusion $k_{-\beta} \gg k_{\beta}$. Analog ist $k_{\beta} \ll k_{-\alpha}$ d.h. die Dissoziation des Begegnungskomplexes ist schneller als der aktivierte Elektronenübergang. Diese Ungleichungen auf Gl. (57) angewendet, führt zu:

$$k = k_{\beta} K_{\alpha} K_{\beta} = k_{\beta} K_{\alpha} e^{-\Delta G_{\beta}/RT} \quad \text{mit } K_{\alpha} = k_{\alpha}/k_{-\alpha} \text{ und } K_{\beta} = k_{\beta}/k_{-\beta} \quad (61)$$

$RT \ln k$ gegen ΔG_{β} aufgetragen, sollte eine Gerade mit Steigung -1 ergeben. Wird dies beobachtet, so gilt es als strenger Beweis dafür, daß ein geschwindigkeitsbestimmender Elektronenübergang an Reaktionsgeschehen beteiligt ist [25,39,40,41].

- c) Der Elektronenübergang (k_{β}) ist endergonisch ($\Delta G > 0$) und trotzdem irreversibel. Wie in b) ist $k_{\beta} \ll k_{-\alpha}$ aber nun ist auch $k_{-\beta} \ll k_{\beta}$. Dieser Fall könnte dann verwirklicht sein, wenn nach der Elektronenübertragung, eines der Radikationen eine chemische Reaktion eingeht, die schneller ist als die Elektronenrückübertragung (z.B. Protonierung).

Dies führt zu $k = K_{\alpha} k_{\beta}$.

Man kann nun k_{β} als Funktion von ΔG_{β} ausdrücken (vgl. Abb. 45)

$$k_{\beta} = k_i \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta G_{\beta}/RT}$$

wobei k_i die Geschwindigkeitskonstante darstellt, wenn $\Delta G_{\beta} = 0$. Für k folgt:

$$k = K_{\alpha} k_i e^{-\alpha \cdot \Delta G_{\beta}/RT} \quad (62)$$

Unter diesen Bedingungen erhält man eine Steigung von $-\alpha$ [44, 45, 46], wenn man $RT \ln k$ gegen ΔG_B aufträgt.

Es wird nun der Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante k einmal gegen das Normalpotential des Akzeptors $(E_{II}^0)_2$ (Abb. 46a) und zum anderen gegen die freie Energie des Elektronenübergangs ΔG_B aufgetragen (Abb. 46b).

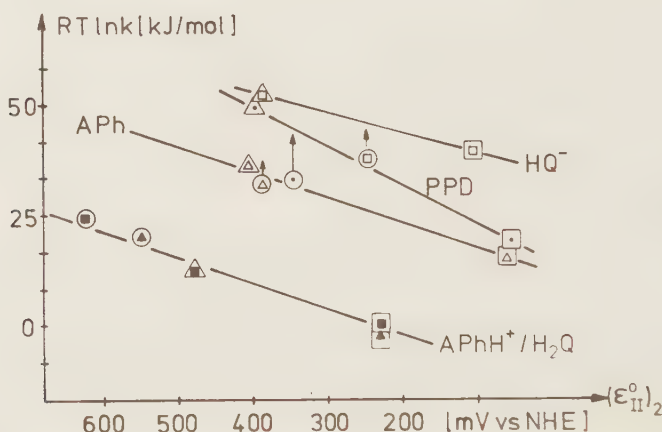


Abb. 46a: Korrelation von k mit $(E_{II}^0)_2^+$; Die verwendeten Symbole bedeuten:

• PPD	▲ APhH ⁺	□ Q	So stellt z.B.
□ HQ ⁻	* PPDH ⁺	△ QMI ⁺	
△ APh	◇ APh ⁻	○ QDI ⁺	● die Reaktion H ₂ Q + QDI und
■ H ₂ Q	▣ Q ²⁻		○ die Reaktion PPD + QDI dar.

⁺ $(E_{II}^0)_2$ wurde mit W_p , W_r korrigiert; die Potentiale beziehen sich auf folgende pH-Werte: pH(APhH⁺/H₂Q) = 3; pH(PPD) = 8; pH(APh⁻) = 10,4; pH(HQ⁻) = 9,85.

In Abb. 46a sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von HQ^- , PPD, Aph, H_2Q und $APHH^+$ (und $Q^{2-}/PPDH^+$ in Abb. 46b) mit QDI, QMI, Q (soweit meßbar) enthalten. Sie sind mit ϵ_{II}^0 des Akzeptors korreliert. Es fällt die Parallelität der einzelnen Geraden ($\alpha = 0,67$) auf, mit Ausnahme derjenigen von PPD ($\alpha = 1$). Man könnte die Gerade von PPD auch durch die Punkte $\square$, $\odot$ legen, $\square$, $\triangle$ sind jedoch gesicherte Meßwerte.

Dies läßt sich so deuten, daß hier die Fälle b, c verwirklicht sind (Gl. (61) und (62)), indem im Fall c) der geschwindigkeitsbestimmenden Elektronenübertragung eine schnelle Protonierung/Deprotonierung eines der gebildeten Radikale nachgelagert ist.

In Abb. 46a fällt weiterhin auf, daß die Geschwindigkeitskonstanten an denen QDI und die unprotonierten Formen von Red beteiligt sind, im Vergleich zu den anderen zu klein sind.

Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion von QDI nach einem anderen Mechanismus abläuft (vgl. Kap. V.4.2.).

In Abb. 46b ist die Korrelation der k von Abb. 46a mit ΔG_B dargestellt. Die Arbeitsterme in Gl. (59) wurden auf 50 mV abgeschätzt ($\epsilon = 85$, $r = 5 \text{ \AA}$; Gl. (59); ab $r \approx 5 \text{ \AA}$ kann mit makroskopischem ϵ gerechnet werden).

In Abb. 46b ist gestrichelt der nach der Theorie von Marcus [67] berechnete Verlauf eingezeichnet. Nach Marcus ist der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie ΔG^* und ΔG_B (vgl. Gl. (59)) durch $\Delta G^* = \lambda_0/4 \cdot (1 + \Delta G_B/\lambda_0)^2$ gegeben (für $|\Delta G_B| \leq \lambda_0$), wobei λ_0 die "Reorientierungsenergie" darstellt und durch $\lambda_0 = (1/2r_a + 1/2r_b - 1/R)(Ze)^2 \cdot (1/n^2 - 1/\epsilon)$ ausgedrückt wird. r_a und r_b sind die polarisierenden Radien der Reaktanden und R stellt den Abstand im Begegnungskomplex dar und wird meist mit $R = (r_a + r_b)$ angesetzt; z steht für die Anzahl der übertragenen Elektronen, n steht für den Brechungsindex und ϵ für die Dielektrizitätskonstante. Die Aktivierungsenergie erhält man aus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten nach $k = Z \cdot \exp(-G^*/RT)$, mit $Z = 10^{11} \text{ 1/mol} \cdot \text{s}$. Die Theorie von Marcus enthält die beiden folgenden Annahmen: die Ladungsverteilung von Ionen ist kugelsymmetrisch und die polarisierenden Radien r_a und r_b der Reaktionspartner sind vor und nach dem Elektronensprung gleich. Diese Annahmen sind sicher nicht erfüllt wenn man die Korrelation in Abb. 46b betrachtet: hier werden $Red^-/Red/Red^+$ mit Ox und Ox^+ in Verbindung gebracht. Zusätzlich wird noch die "innere Reorientierungsenergie" $\lambda_i = 0$ gesetzt, was für den Übergang von $Red \rightarrow S$ sicherlich vertretbar ist, aber für $S \rightarrow Ox$ problematisch ist, da hier ein aromatisches System in

ein chinoides übergeht, und Bindungslängen- und Winkeländerungen nicht mehr vernachlässigbar sind. So werden die Abweichungen in Abb. 46b verständlich, in der die Reaktionen von 8 verschiedenen Donoren mit 3 Akzeptoren dargestellt sind und mit einer theoretischen Kurve verglichen werden, die für $\lambda_0 = 113 \text{ kJ/mol}$ [$\Delta r_a = r_b = 3,3 \text{ \AA}$] berechnet wurde.

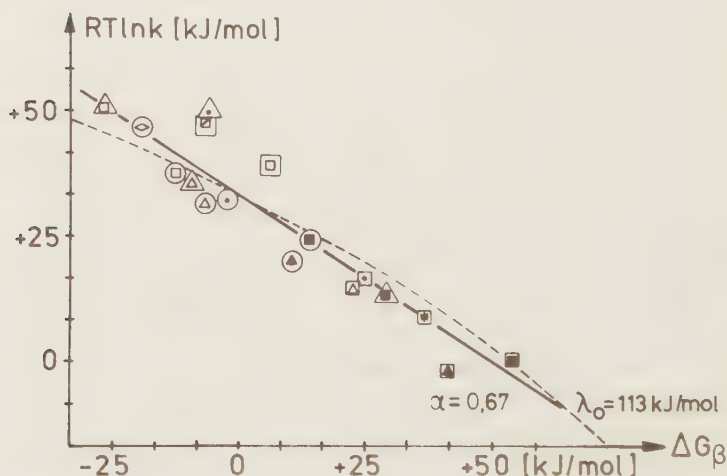
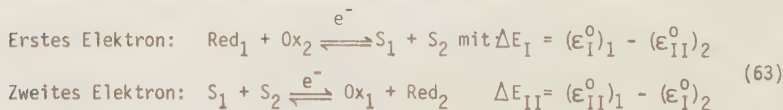


Abb. 46b: Korrelation der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k mit der freien Energie des Elektronenübergangs ΔG_β ; gestrichelt: Berechnung nach Marcus mit $\lambda_0 = 113 \text{ kJ/mol}$

V. 3. 2. Ein- und Zweielektronenübertragung

Werden zwei Elektronen übertragen, geschieht dies in folgender Weise:



Ein Zweielektronenschritt (vgl. Abb. 42 und Reaktionsschema 13) ist nach diesem Mechanismus nur dann möglich, wenn das zweite Elektron so schnell

übertragen wird, daß es erfolgreich mit der Auseinanderdiffusion k_d des Radikationenpaares konkurrieren kann. Dies erfordert für den zweiten Elektronenschritt eine Potentialdifferenz zwischen Donor und Akzeptor (ΔE_{II} in Gl. (63)), die negativer als ca. -200 mV ist (entsprechend $\Delta G_{\beta} \sim -20$ kJ/mol; nach Abb. 46b ist dann die Elektronenübertragung so schnell, daß sie mit der Diffusion vergleichbar wird). Allgemein gilt für die Reaktionen eines korrespondierenden Redoxpaares (vgl. Gl. (63)):

$$\Delta E_I (\text{Red}_1 + \text{Ox}_2) = -\Delta E_{II} (\text{Ox}_1 + \text{Red}_2)$$

$$\Delta E_{II} (\text{Red}_1 + \text{Ox}_2) = -\Delta E_I (\text{Ox}_1 + \text{Red}_2)$$

In Abb. 47 ist die pH-Abhängigkeit der ΔE_{II} für die beiden korrespondierenden Reaktionen $\text{PPD} + \text{Q} \rightarrow \text{QDI} + \text{H}_2\text{Q}$ und $\text{H}_2\text{Q} + \text{QDI} \rightarrow \text{Q} + \text{PPD}$ dargestellt. Für die Berechnung der ΔE_{II} nach Gl. (63) ist also für die 1. Reaktion Index 1 = PPD/QDI und Index 2 = $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$; für die 2. Reaktion vertauschen sich die Indices.

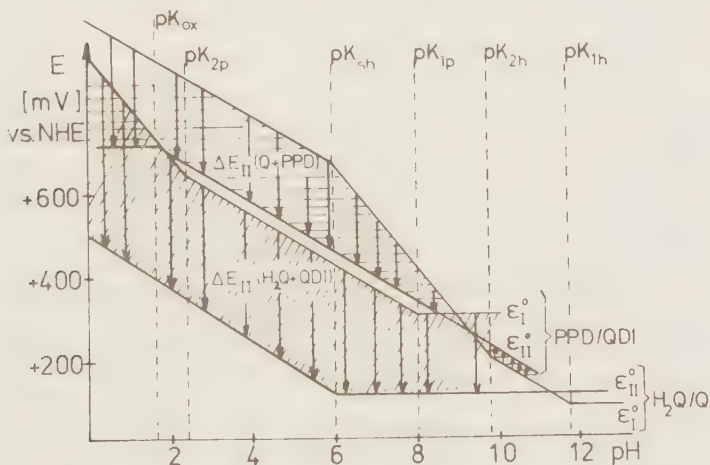
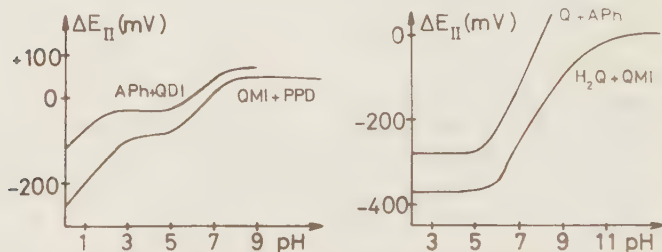


Abb. 47: pH-Abhängigkeit von Ein- und Zweielektronenmechanismus im System $\text{Q} + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{QDI}$ (vgl. Abb. 5 und 6)

Aus Abb. 47 ergibt sich für die Reaktion $H_2Q + QDI : \Delta E_{II}$ negativer als -300 mV für $pH < 6$ und für $Q + PPD : \Delta E_{II}$ negativer als -200 mV für $pH < 6$; man kann also in beiden Fällen mit einem Zweielektronenmechanismus für $pH < 6$ rechnen, mit Übergang zum Einelektronenmechanismus für $pH > 6$, speziell für die Reaktion $Q + PPD$. Analog erhält man für die anderen Reaktionen: $QMI + PPD$ und $APH + QDI$ reagieren nach dem Einelektronenmechanismus für $pH \geq 0$ und $H_2Q + QMI$ und $Q + APH$ nach dem Zweielektronenmechanismus für $pH \leq 7$ mit Übergang zur Einelektronenübertragung für $pH \geq 7$ (siehe nachfolgende Skizzen).

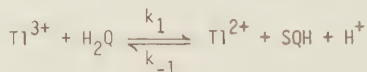


Obige Überlegungen beziehen sich auf eingestellte Redox- und Protonierungsgleichgewichte. Für den Zweielektronenschritt ist also Voraussetzung, daß der ersten Elektronenübertragung eine schnelle Protonierung bzw. Deprotonierung nachgelagert ist, und zwar noch im Lösungsmittelkäfig; dann kann je nach Potentialdifferenz ΔE_{II} die schnelle nachfolgende Übertragung des zweiten Elektrons erfolgen bzw. eine Auseinanderdiffusion des primär gebildeten Radikationenpaares, was dann zur Einelektronenübertragung führt.

Der Zweielektronenschritt stellt sich also in diesem Licht als schnelle Aufeinanderfolge von Elektronenübertragung, H^+ -Übertragung und abermaliger Elektronenübertragung im Lösungsmittelkäfig dar.

V. 3. 2. 1. (e^- , H^+ , e^-)-Mechanismus und synchroner $2e^-$ -Schritt

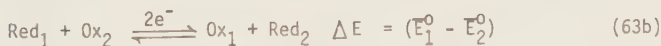
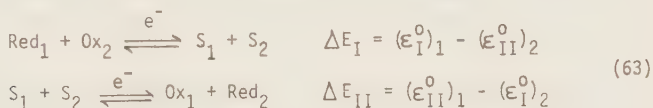
Wie aus Tabelle 5 (S.101) und aus der Literatur zu ersehen ist, wird bei den meisten Elektronenübertragungsreaktionen lediglich 1 Elektron pro Reaktionsschritt übertragen. Außer bei Ligandenübertragung (z.B. H^+ , R^- [76]) sind Übertragungen von zwei Elektronen gleichzeitig sehr selten. Ein Beispiel ist die Reaktion von Tl^{3+} mit H_2Q [73]: Aus thermodynamischen Betrachtungen ergibt sich, daß beim Einelektronenschritt



sich eine Gleichgewichtskonstante $K_1(\text{pH}=0) = 1 \cdot 10^{-11}$ mol/l ergeben würde (berechnet aus den Normalpotentialen von $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{2+}$ und $\text{H}_2\text{Q}/\text{SQH}$). Nimmt man für die Rückreaktion den maximal möglichen Wert $k_{-1} = 10^{10}$ l/mol·s (Diffusionskontrolle) an, so ergibt sich für die Hinreaktion $k_1 = 1 \cdot 10^{-1}$ l/mol·s. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs.}} = 10^3$ l/mol·s. Es wird deshalb ein Zweielektronenschritt postuliert. Es wird aber nicht diskutiert ob der Zweielektronenschritt eventuell aus zwei schnell aufeinanderfolgenden Eielektronenschritten besteht, die im Lösungsmittelkäfig stattfinden.

Es wird nun anhand der in dieser Arbeit vorliegenden Systeme versucht, eine Unterscheidungsmöglichkeit zu finden.

Es werden die Potentialdifferenzen für zwei aufeinanderfolgende Eielektronenübertragungen und für die Zweielektronenübertragung berechnet Gl. (63) und Gl. (63b) und miteinander verglichen.



Reaktion	ΔE_I	ΔE_{II}	ΔE
QDI+H ₂ Q pH=3	500-380= +120	0-(+350)= -350	250-370= -120
QMI+PPD pH=8,5	50-100= -50	50-20= 30	50-60= -10
QMI+H ₂ Q pH=7,1	250-110= 140	-150-100= -250	50-100= -50

Bei den Reaktionen QDI + H₂Q und QMI + H₂Q ist die Übertragung des ersten Elektrons (ΔE_I) geschwindigkeitsbestimmend. Die Übertragung des zweiten Elektrons erfolgt sehr schnell mit einem ΔE_{II} negativer als -200 mV. Man hat es also mit einem (e^- , H^+ , e^-)-Mechanismus zu tun. Der Zweielektronenübergang ΔE ist dabei jeweils thermodynamisch begünstigt im Vergleich zur geschwindigkeitsbestimmenden Übertragung des ersten Elektrons. Jedoch ist nach Marcus wegen

$$\lambda_0 = \left(\frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) (Ze)^2$$

die Reorientierungsenergie bei der synchronen Zweielektronenübertragung

4 mal so groß:

$\lambda_0 (2e^-) = 4 \lambda_0 (1e^-)$; daraus folgt mit ΔE und der Aktivierungsenergien $\Delta G^* = \lambda_0/4 (1 + \Delta G_B/\lambda)^2$ z.B. für die Reaktion QDI + H₂Q:

Reaktions- typ	E(mV)	ΔG_B (kJ/mol)	λ_0 (kJ/mol)	ΔG^* (kJ/mol)	k(l/mol·s)
(e ⁻ , H ⁺ , e ⁻)	+120	+11,5	113	33,5	$1,25 \cdot 10^5$
2e ⁻	-120	-11,5	450	72,6	$1,69 \cdot 10^{-2}$

vgl. Abb. 46b

Der Vergleich der für beide Mechanismen errechneten Geschwindigkeitskonstante k und k_a in Tabelle 2 zeigt, daß es sich hier um den Fall des (e⁻, H⁺, e⁻)-Mechanismus handelt. Diese Überlegung gilt auch für alle anderen Systeme: die Potentialdifferenz ΔE in Gl. (68b) ist in keinem Fall negativ genug, um eine synchrone Zweielektronenübertragung zu ermöglichen.

V. 3. 3. Pufferabhängigkeit - synchrone allgemeine Säurebasenkatalyse

Die Messung der Pufferabhängigkeit unterlag einer Beschränkung, falls sie an der Strömungsapparatur durchgeführt werden mußte: wegen Schlierenbildung bei der Vermischung konnte die Pufferkonzentration ohne besonderen Aufwand bis höchstens 10^{-2} mol/l gesteigert werden. War dagegen die Reaktion langsam genug, daß sie am Spektralphotometer verfolgt werden konnte, so konnte man die Pufferkonzentration wesentlich erhöhen, wie z.B. im Fall der Reaktion Q + PPD, deren Pufferabhängigkeit in Abb. 48 abgebildet ist.

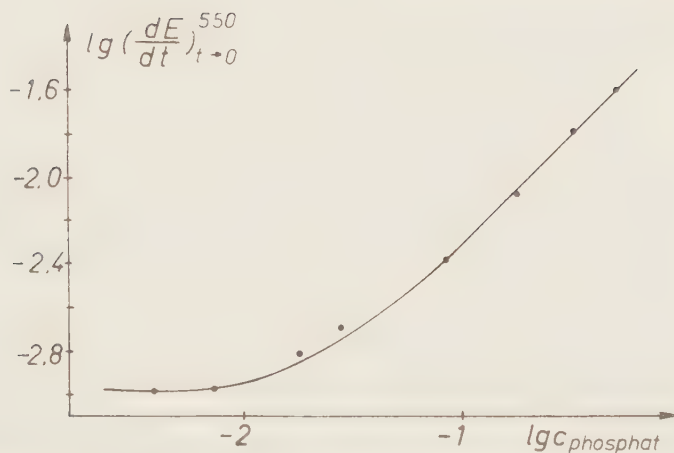
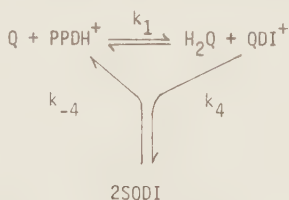


Abb. 48: Beschleunigung der Anfangsgeschwindigkeit von $Q + \text{PPDH}^+$ durch Phosphatpuffer; pH = 5,14, d = 1 cm, $[Q]_0 = [\text{PPD}]_0 = 7 \cdot 10^{-5}$ M

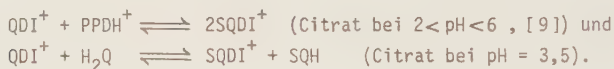
Daß es sich wirklich um eine Beschleunigung der Reaktion $Q + \text{PPD}$ (k_1 , siehe Schema 18) und nicht etwa um die Beschleunigung der Synproportionierung (k_4) bei einer eventuellen Zweielektronenübertragung handelt (es wurde bei 550 nm beobachtet), konnte durch numerische Berechnung des Systems gezeigt werden, indem man k_4 und k_{-4} schrittweise erhöht.



Schema 18: Zweielektronenschritt im System $Q + \text{PPD} \rightleftharpoons \text{H}_2Q + \text{QDI}$

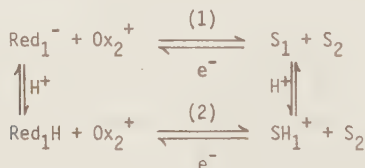
k_1 erweist sich als so klein, daß das Gleichgewicht $K_4 = k_4/k_{-4}$ auch ungepuffert immer eingestellt ist.

Pufferabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch gefunden für die Reaktionen



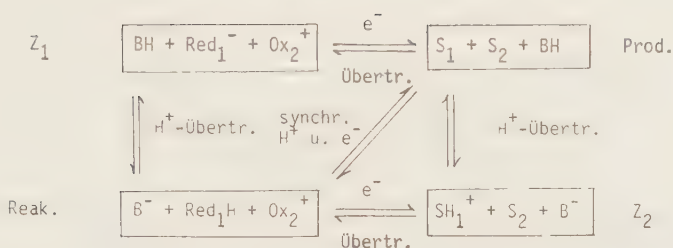
Wegen der anfangs erwähnten Beschränkung des Meßbereiches ist es aber durchaus möglich, daß bei einigen weiteren Systemen Pufferabhängigkeit besteht, die wegen der zu kleinen Pufferkonzentration nicht entdeckt wurde.

Obwohl eingangs festgestellt wurde, daß die Protonenübertragung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen schneller als die Elektronenübertragung sein sollte, beobachtet man bei einigen Systemen Pufferabhängigkeit. Der Widerspruch zwischen Pufferabhängigkeit und geschwindigkeitsbestimmender Elektronenübertragung kann gelöst werden, wenn man zu den beiden vorhandenen Reaktionswegen (1) und (2) in Schema 19 (Parallelreaktion von Ox mit Red und RedH, vgl. Kap. IV. 2. 1.)



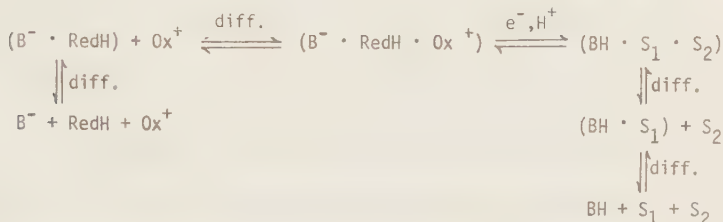
Schema 19: Protonen- und Elektronenübertragung bei Reaktion von Ox mit Red/RedH

einen dritten $\text{Red}_1\text{H} + \text{Ox}_2^+ + \text{B}^- \xrightleftharpoons{(3)} \text{S}_1 + \text{S}_2 + \text{BH}$ hinzunimmt, der eine "synchrone allgemeine Säurebasenkatalyse" darstellt [25, 53] (Schema 20). Eine Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, daß durch ihn instabile Zwischenstufen (Z_1) und hochenergetische Übergangszustände, die zu ihnen führen, vermieden werden. Freie-Energie-Profile sind ein nützliches Werkzeug um diesen Sachverhalt anschaulich zu machen [54, 55, 56].



Schema 20: Synchrone allgemeine Säurebasenkatalyse

Der "Dreierstoß" in Schema 20 $\text{B}^- + \text{Red}_1\text{H} + \text{Ox}_2^+$ läßt sich auflösen in



Schema 21: Teilschritte beim synchronen Mechanismus

Die freien Standardenergien der Reaktanden (Reak.), Produkte (Prod.) und Zwischenzustände (Z_1 und Z_2) liegen in den vier Ecken der Energieebene. Zwei Grenzsituationen sind von besonderem Interesse. In einem Fall ist die Energie einer der beiden Zwischenzustände, angenommen Z_2 , wesentlich höher als der andere. In diesem Fall ist die eine schrittweise Reaktion ($\text{Reak.} \rightarrow \text{Z}_1 \rightarrow \text{Prod.}$) bevorzugt, und die andere ($\text{Reak.} \rightarrow \text{Z}_2 \rightarrow \text{Prod.}$) stark benachteiligt, ebenso die synchrone Reaktion. Dies ist eine Folge der Gestalt der Energiefläche, deren Mulde in diesem Fall über Z_1 führt. Im anderen interessierenden Grenzfall sind die Energien beider Zwischenzustände etwa gleich hoch, die Mulde kreuzt jetzt die Verbindungslinie von $\text{Z}_1 - \text{Z}_2$ und stellt den synchronen Reaktionsweg dar, der in diesem Fall den beiden anderen schrittweisen gegenüber begünstigt ist. Die freien Standardenergien sind definiert wie folgt:

- a) Reak. = 0 (Bezugspunkt)
- b) Übergang Reak. $\rightarrow Z_1$ $\Delta G_0 = RT \ln K_{\text{red}}/K_{\text{BH}}$
- c) Übergang $Z_2 \rightarrow \text{Prod.}$ $\Delta G_0 = -RT \ln K_s/K_{\text{BH}}$
- d) Übergang Reak. $\rightarrow Z_2$ $\Delta G_0 = RT \ln \Delta \epsilon \cdot F$

wobei $K_{\text{red}} = [\text{RedH}]/[\text{Red}^-] \cdot [\text{H}^+]$, $K_s = [\text{SH}^+]/[\text{S}] \cdot [\text{H}^+]$, $K_{\text{BH}} = [\text{BH}]/[\text{B}^-] \cdot [\text{H}^+]$ und $\Delta \epsilon = (\epsilon_{\text{I}}^0)_{\text{Red}} - (\epsilon_{\text{II}}^0)_{\text{Ox}}$ bedeutet. Eine Beschleunigung der Reaktion tritt nach diesem Mechanismus nur bei pH-Werten auf, bei denen überwiegend die langsamer reagierende Form RedH^+ vorliegt. So ist eine Beschleunigung der Reaktion $\text{Q} + \text{PPDH}^+$ durch Puffer bei pH = 5 möglich, wo ausschließlich die protonierte Form PPDH^+ existiert, nicht dagegen bei pH = 9, wo ausschließlich die schneller reagierende Form PPD vorliegt.

V. 4. Abweichendes Verhalten von QDI - Bildung einer Zwischenverbindung

V. 4. 1. Experimentelle Hinweise auf eine Zwischenverbindung

Vier Tatsachen sprechen für die Existenz eines weiteren Reaktionsweges:

1. Bei der Korrelation von ΔG_B mit den Geschwindigkeitskonstanten sind jeweils diejenigen der Reaktionen, an denen QDI beteiligt ist, bis um Faktor 100 (QDI + PPD; Abb. 46a) zu klein.
2. Die Säurekatalyse der Reaktion QDI + PPD ([9]; (Abb. 18)) bei pH = 9; da bei pH = 9 nur PPD vorliegt, sollte eine Beschleunigung durch synchrone Säurebasenkatalyse, wie z.B. bei $\text{Q} + \text{PPDH}^+$ (pH = 5) (vgl. Kap. V. 3. 3.) nicht möglich sein.
3. Meßkurven und Berechnung von $\text{QDI}^+ + \text{HQ}^-$ sind nicht zur Deckung zu bringen (Abb. 49).
Die Berechnung in Abb. 49 erfolgte mit den Geschwindigkeitskonstanten ($1/\text{mol} \cdot \text{s}$): $k_1 = 5 \cdot 10^2$; $k_2 = 6 \cdot 10^4$; $k_3 = 2,7 \cdot 10^3$, $k_4 = 3,3 \cdot 10^5$; +) $k_{-3} = 7 \cdot 10^7$; $k_{-4} = 3,9 \cdot 10^5$ (vgl. Schema 1; hier aber ohne k_{-1} und k_{-2} , da Zweielektronenschritt). Sie wurden aus Tabelle 2 durch Umrechnung auf pH = 8,05 gewonnen.

$$+) \quad k_{10} = 10^{-2} \quad \text{und} \quad k_{11} = 0,8 \text{ s}^{-1}$$

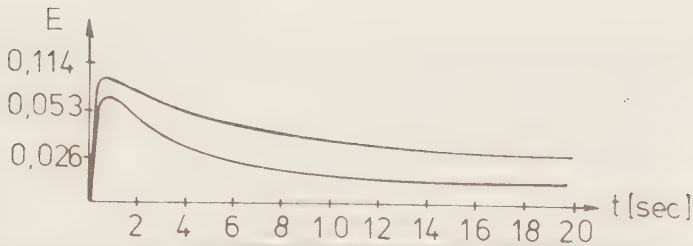


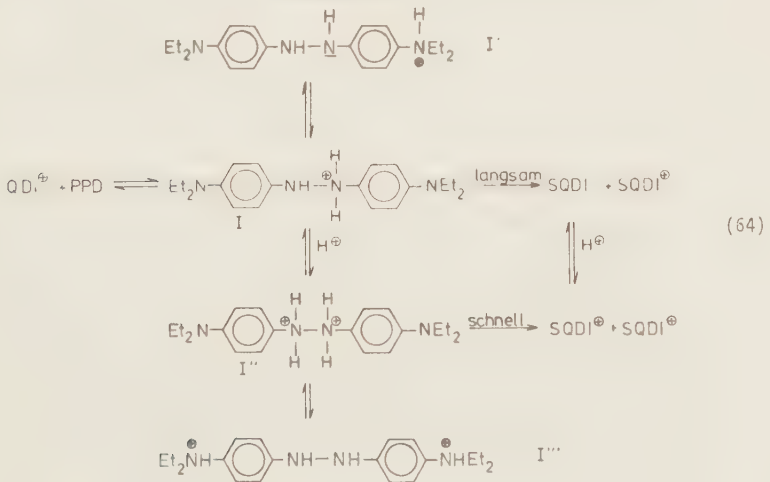
Abb. 49: Abweichung der gemessenen (unten) Gleichgewichtskonzentration von der berechneten (oben) Konzentration an SQDI im System $\text{QDI} + \text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{PPD} + \text{Q}$, $2e^-$ -Schritt, $\text{pH} = 8,05$.

Auch durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten konnte keine Übereinstimmung erzielt werden. Die berechnete Gleichgewichtskonzentration an SQDI (nach 20 sec in Abb. 49) war immer höher als die gemessene.

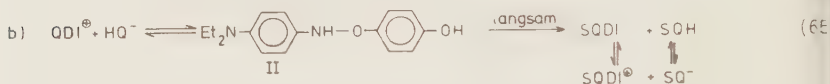
4. Die pH-Abhängigkeit der Reaktion $\text{QDI} + \text{H}_2\text{Q}$ (vgl. Kap. V. 4. 2.)

All dies deutet auf einen anderen Reaktionsweg, bei dem es zur Ausbildung einer Zwischenverbindung kommt, deren Zerfall geschwindigkeitsbestimmend und auch säurebasen-katalysiert sein kann, z.B.

a)



Hier könnte die Protonierung des ursprünglich gebildeten Dimeren I bei höheren pH-Werten geschwindigkeitsbestimmend werden, da es sehr schnell in sein stabiles Tautomere I' umgelagert wird und seine Konzentration daher sehr klein ist. Wird die Form I aber protoniert, so dürfte sie sehr schnell in die Produkte zerfallen. Auch wenn die Konzentration des protonierten Dimeren I'' wesentlich kleiner als die der tautomeren Form I''' ist, dürfte der Reaktionsweg über den Zerfall von I'' gehen, da dieser wegen der benachbarten Ladungen äußerst schnell ist.

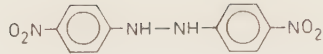
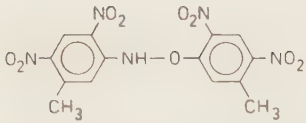


Auch die Dimeren II und III (Gl. (65) und (66)) können protoniert werden und analog zum Dimeren I in stabilen tautomeren Formen vorliegen.

Eine Gleichgewichtskonzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ M von II in Gl. (67) würde ausreichen, um die zu niedere Gleichgewichtskonzentration an SQDI im System $\text{QDI} + \text{H}_2\text{Q}$ (Abb. 49) zu erklären:



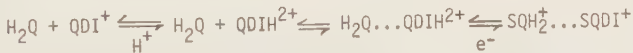
Eine Konzentration an II von $1 \cdot 10^{-6}$ M bleibt unentdeckt ($E \sim 0,02$, wenn man mit dem maximal für eine Zwischenverbindung vom Chinhydron-Typ, möglichen ϵ und $d = 1$ cm rechnet), wenn es ein λ_{max} hat, das nicht weit genug von den λ_{max} der anderen Reaktionsteilnehmer entfernt ist. Falls die Zwischenverbindung eine Struktur wie I, II, III aufweisen sollte, wäre dies nicht verwunderlich, denn das Spektrum dürfte einem Spektrum von PPD, Aph, H_2Q bzw. einer Mischung davon sehr ähnlich sein. Die Strukturen I, II, III stellen Derivate des Hydrazins bzw. Hydroxylamins dar, die bei geeigneten elektronenziehenden Substituenten sogar in Substanz isoliert werden können [57, 58, 59, 60]; z.B.



So können die protonierten tertiären Aminogruppen des Dimeren I''' in Gl. (64) stabilisierend wirken.

V. 4. 2. pH-Abhängigkeit der Reaktion QDI + H₂Q - Parallelreaktion von Elektronenübertragung und Verbindungsbildung

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion $\text{QDIH}^{2+} + \text{H}_2\text{Q}$ (vgl. Abb. 25, S. 46) für $\text{pH} < 6$ ist mit einem Mechanismus



nicht zu vereinen.

In Abb. 50 ist die nach dem Ansatz 2. Ordnung Gl. (68) berechnete Kurve der gefundenen Meßkurve gegenübergestellt.

$$\frac{d[\text{SQDI}]}{dt} = k_2^{\text{I}} [\text{QDIH}^{2+}] [\text{H}_2\text{Q}] + k_2^{\text{II}} \cdot [\text{QDI}^+] [\text{H}_2\text{Q}] \quad (68)$$

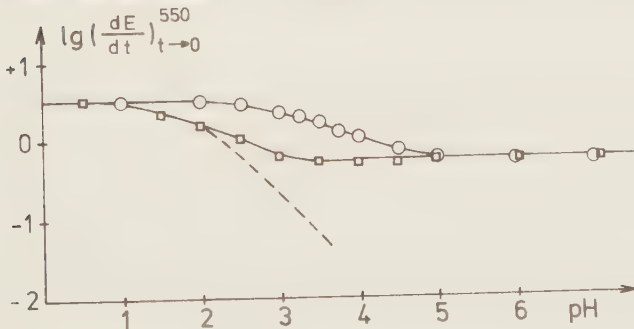


Abb. 50: Berechnete pH-Abhängigkeit der Parallelreaktion 2. Ordnung

Gl. (68) (Quadrate) und Meßkurve (Kreise)

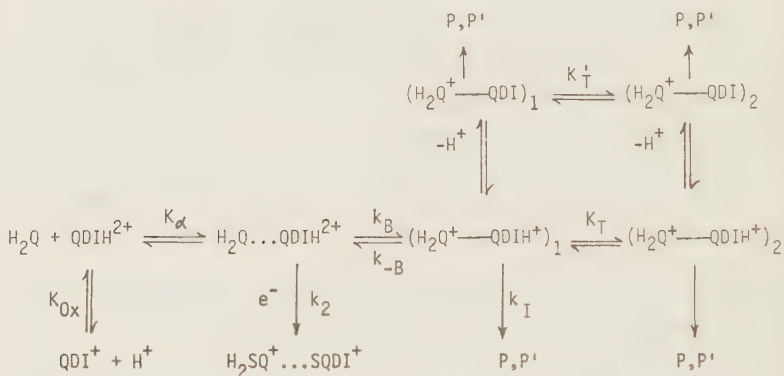
$$k_2^{\text{I}} = 7,5 \cdot 10^4; k_2^{\text{II}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

$$[\text{QDI}]_0 = [\text{H}_2\text{Q}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}; d = 1 \text{ cm}; K_{\text{Ox}} = 60$$

$$\text{gestrichelt: } k_2^{\text{II}} = 0$$

Aus Abb. 50 ersieht man, daß auch mit dem maximal möglichen $K_{Ox} = 60$ [13] der Punkt der pH-Unabhängigkeit bei $pH \sim 1$ um ca. eine pH-Einheit verfehlt wird. Der Mechanismus ist also komplizierter; man kann ihn sich ähnlich dem in Gl. (64) skizzierten Reaktionsschema vorstellen.

In Schema 22 sind mehrere mögliche Reaktionswege für die Reaktion $H_2Q + QDIH^+$ aufgezeigt.



Schema 22: Elektronenübertragung und Verbindungsbildung; $K_T, K_T^+ =$ Tautomeriegleichgewichtskonstanten

Der Begegnungskomplex $H_2Q \cdots QDIH^{2+}$ hat zwei Möglichkeiten weiterzu-reagieren, indem er einmal über den Kanal k_2 ein Elektron überträgt oder zum anderen über k_B eine chemische Bindung eingeht (Schema 22).

Wenn $k_B > k_2$, kommt es zur Ausbildung einer Zwischenverbindung, die mit einer tautomeren Form im Gleichgewicht stehen kann. Die Zwischen-verbindung kann deprotoniert werden und diese deprotonierte Form wiederum mit einem Tautomeren im Gleichgewicht stehen. Alle Formen der Zwischenverbindung können homolytisch bzw. heterolytisch zerfallen, wobei $SQH + SQDI^+$ bzw. $Q + PPD (P, P')$ entsteht.

Eine kinetische Analyse (z.B. pH-Abhängigkeit, vgl. Abb. 50) dieses komplexen Systems dürfte sehr schwer wenn nicht unmöglich sein, da über die Extinktionskoeffizienten der Zwischenverbindungen nichts bekannt ist.

V. 4. 3. Diskussion der Aktivierungsgrößen

Betrachtet man Tabelle 3 auf Seite 49, fallen besonders die Reaktionen $QMI^+ + H_2Q$ und $Q + PPDH^+$ auf, wegen ihrer stark negativen Aktivierungsentropien, ihrer kleinen Aktivierungsenthalpien und Geschwindigkeitskonstanten. Für die Reaktion $QMI^+ + H_2Q$ findet man: $k = 1,4 \cdot 10^2 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$, $\Delta H^\ddagger = 0$ und $\Delta S^\ddagger = -210 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Die Reaktion von Chinonmonoimin mit Hydrochinonanion $QMI^+ + HQ^-$ hat dagegen eine Geschwindigkeitskonstante $k = 4,6 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$, $\Delta H^\ddagger = 14 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -47 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. (vgl. Tabelle 2 und 3 und pH-Abhängigkeit Abb. 24). Diese stark unterschiedliche Reaktivität von Neutramolekül und Anion findet sich auch in der Literatur, so z.B. bei der Reaktion von $IrCl_6^{2-}$ mit Phenol und Phenolat anion ($k(\emptyset - OH) = 40$, $k(\emptyset - O^-) = 8,3 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ [68]). Die gemessene Aktivierungsenthalpie der Reaktion $QMI^+ + H_2Q$, $\Delta H^\ddagger = 0$ ist mit einem Fehler von $\pm 5 \text{ kJ/mol}$ behaftet. Auch wenn man $\Delta H^\ddagger = 5 \text{ kJ/mol}$ annimmt, bleibt die Aktivierungsentropie negativer als sie für einfache Elektronenübertragungsreaktionen gefunden werden, wie sich aus Tabelle 5 ergibt.

Tabelle 5 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen verschiedener Elektronenübertragungsreaktionen

Reaktion	k l/mol·s	$\Delta S^\ddagger$ J/K·mol	$\Delta H^\ddagger$ kJ/mol	Bemerkung	Lit.
$IrCl_6^{2-} + \emptyset - OH - \emptyset - O^-$	40 $8,3 \cdot 10^8$	-80 -45	40 10		[68]
$Fe^{3+} + HQ^-$	$3,3 \cdot 10^9$	+240	32		[69]
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$		-100	40		[70]
$Cr^{2+} + Co(NH_3)_5(OH_2)^{3+}$	30,2	-208	+12	Inner-sphere	[71]
$Cr^{2+} + Co(en)_2C_1NH_2C_6H_{11}^{2+}$		-360	-68	Inner-sphere	[72]
$Tl^{3+} + H_2Q$	$8 \cdot 10^2$	-40	45	$2e^-$	[73]
$TlOH^{2+} + HRSH$	~ 1		48	$1e^-$ Inner-sphere	[74]
$IrCl_6^{2-} + H_2Q$	$7,3 \cdot 10^4$	-85	18	$1e^-$	[75]
$Fl_{Ox} + NaBH_3CN$				$2e^-; h^-(R^-)$ - Übertragung	[76]

Fl = Flavin; HRSH = 2-SH-Bernsteinsäure

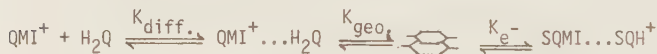
Stark negative $\Delta S^\ddagger$ werden also nur für Reaktionen erreicht, die eine starke Ladungshäufung im Übergangszustand aufweisen und nach einem Inner-sphere-mechanismus ablaufen; zusätzlich ist hier $\Delta H^\ddagger$ sehr klein bzw. sogar negativ. Für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ergibt sich dann:

$$k_{\text{obs.}} = K \cdot K' \cdot k$$

Ein Vergleich mit Tabelle 5 zeigt, daß $\Delta S^\ddagger = -210 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ und $\Delta H^\ddagger \sim 0 \text{ kJ/mol}$ mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein vorgelagertes Gleichgewicht schließen läßt.

Für kugelförmige Teilchen sind solche Gleichgewichte beim outersphere-mechanismus als Begegnungskomplex und beim inner-sphere-mechanismus als Substitution und Brückenbildung oder Verdrängung eines Solvatmoleküls zu deuten.

Für die hier vorliegenden nicht kugelförmigen Teilchen ist eine spezielle Orientierung der Partner nötig, z.B. parallel liegende Ringe. Dann ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



$$k_{\text{obs.}} = K_{\text{diff.}} \cdot K_{\text{geo.}} \cdot k_{\text{e}^-} \quad \text{mit } K_{\text{diff.}} \sim 1$$

folgt für die Aktivierungsgrößen:

$$\Delta H_{\text{obs.}}^\ddagger = \Delta H_{\text{geo.}}^0 + \Delta H_{\text{e}^-}^\ddagger$$

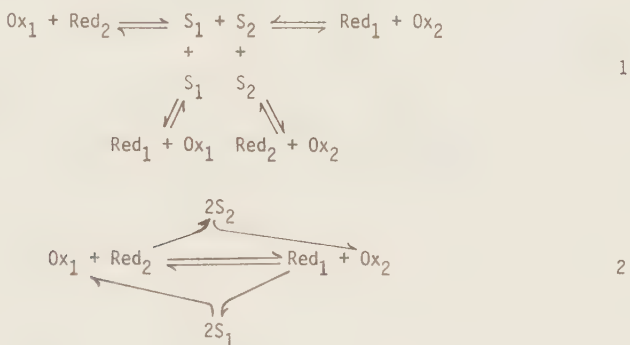
$$\Delta S_{\text{obs.}}^\ddagger = \Delta S_{\text{geo.}}^0 + \Delta S_{\text{e}^-}^\ddagger$$

Da $\Delta H_{\text{e}^-}^\ddagger > 0$ (Reorientierung der Solvathülle) muß $\Delta H_{\text{geo.}}^0 < 0$ sein, damit $\Delta H_{\text{obs.}}^\ddagger = 0$ wird. $\Delta H_{\text{geo.}}^0 < 0$ ist denkbar bei Wechselwirkung der Elektronenhüllen von parallel liegenden Ringen.

$\Delta S_{\text{geo.}}^0 < 0$ wegen der höheren Geometrie von parallel liegenden Ringen und $\Delta S_{\text{e}^-}^\ddagger < 0$, da bei Reaktion von neutralem mit einfach geladenen Teilchen die Solvation im Übergangszustand kaum beeinflusst wird.

VI. Zusammenfassung

Mit Hilfe einer speziellen Strömungsapparatur mit 5 Mischkammern wurden Kinetik und Mechanismus von Elektronenaustauschreaktionen zwischen zwei Substanzen 1 und 2 untersucht, die jeweils in aromatischer (Red) und chinoider Form (Ox) mit einer radikalischen Zwischenstufe (S) vorliegen können. Hierbei handelt es sich um Gleichgewichtssysteme bei denen Ein- und Zweielektronenvorgänge gemäß folgender Schemata ablaufen:



Schema 1 besteht aus zwei einfachen und zwei gemischten Synproportionierungsgleichgewichten, Schema 2 aus einem Zweielektronenschritt und zwei einfachen Synproportionierungsgleichgewichten. Dabei waren Ox = QDI/QMI/Q (Chinondiimin, Chinonmonoimin, Chinon) und Red = PPD/Aph/H₂Q (p-Phenyldiamin, p-Aminophenol, Hydrochinon). Da Red in den Formen Red/Red⁺/Red₂²⁺ vorliegen kann, hat man es mit Parallelreaktionen von Ox mit den protonierten und deprotonierten Formen von Red zu tun. Alle Geschwindigkeitskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit konnten für N,N-diäthyl-PPD als Ausgangssubstanz bestimmt werden.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die Elektronenübertragung. Der Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k und die freie Energie ΔG des Elektronenüberganges sind linear mit der Steigung $RT \partial \ln k / \partial \Delta G = \alpha = 0,67$ verknüpft, was darauf hinweist, daß dem Elektronenübergang eine schnelle Protonierung/Deprotonierung nachgelagert ist. Entscheidend für Ein- und Zweielektronenübertragung sind die Potentialdifferenzen der Ein-

elektronenschritte der beiden Reaktanden.

Die resultierenden Extinktions-Zeitverläufe lassen sich anhand der vorgegebenen Reaktionsschemata berechnen und durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich der Meßungenauigkeit die Meßkurven darstellen. Die Rechnung erlaubt dann die Unterscheidung zwischen Ein- und Zweielektronenschritt.

Im Falle von QDI + Red ist der Mechanismus komplizierter. Die Experimente lassen sich dadurch erklären, daß intermediär eine Zwischenverbindung entsteht, deren Zerfall geschwindigkeitsbestimmend ist und auch säurebasenkatalysiert sein kann. Die Zwischenverbindung wird als Derivat des Hydrazins bzw. Hydroxylamins gedeutet.

Da die oxidierten Formen QDI und QMI instabil sind und deaminieren, wandeln sich die Redoxgleichgewichtssysteme ineinander um, so daß z.B. p-Phenylen-diamin, das Spuren eines Oxidationsmittels enthält, quantitativ p-Aminophenol bildet und daraus schließlich Hydrochinon entsteht.

Literatur

- [1] W.E. Lee and E.R. Brown in T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th edition, MacMillan Publ. Co., Inc., New York 1977, S. 291.
- [2] M. Kiese und N. Weger, Europ. J. Pharmacol. 7 (1969) 97.
- [3] J. Eggers, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 987.
- [4] L.K.J. Tong und M.C. Glesmann, J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 583.
- [5] E. Pelizzetti und G. Saini, J. Photogr. Sci. 22 (1974) 49.
- [6] J.F. Corbett, J. Soc. Cosmet. Chem. 20 (1969) 253.
- [7] M.E. Cain, I.R. Gelling, G.T. Knight and P.M. Lewis, Rubber Ind. (1975) 216.
- [8] U. Nickel, M. Borchardt, M.R. Bapat und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 83 (1979) 877.
- [9] M. Borchardt, Dissertation, Erlangen 1976.
- [10] R. Schubert, Zulassungsarbeit, Erlangen 1979.
- [11] H. Diebler, M. Eigen und P. Matthies, Z. Naturforsch. 16b (1961) 629.
- [12] L.K.J. Tong in T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th edition, MacMillan Publ. Co., Inc., New York 1977, S. 339.
- [13] U. Nickel, K. Kemnitz und W. Jaenicke, J.C.S. Perkin II, (1978) 1188.
- [14] U. Nickel, W. Jaenicke, J.C.S. Perkin II, (1980) 1601.
- [15] E. Pelizzetti, E. Mentasti und G. Saini, Ber. Bunsenges. 77 (1973) 1126.
- [16] G. Mann, H. Wilde und J. Lehmann, Journal f. prakt. Chemie 320 (1978) 715.
- [17] R.C. Baetzold und L.K.J. Tong, J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1347.
- [18] L.K.J. Tong und M.C. Glesmann, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 5164.
- [19] R. Sebald, Dissertation, Erlangen 1981.
- [20] D. Lelièvre, A. Henriët und V. Plichon, J. Elektroanalyt. Chem. 78 (1977) 281.
- [21] L.K.J. Tong, J. Phys. Chem. 58 (1954) 1090.
- [22] L. Michaelis, J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 1747.
- [23] L. Michaelis, M.P. Schubert, R.K. Reber, J.A. Kuck und S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 1678.
- [24] J.F. Corbett, J. Chem. Soc. (B) (1969) 213.
- [25] C.F. Bernasconi und J.-c. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 2214.
- [26] U. Nickel, E. Haase und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. 81 (1977) 849.
- [27] G. Platz, H. Raithel, U. Nickel und W. Jaenicke, Z. physik. Chem. 98 (1975) 407.

- [28] P. Pluschke, Dissertation, Erlangen 1981.
- [29] J.D. Baxendale und H.R. Hardy, Trans. Farad. Soc. 49 (1953) 1140.
- [30] K. Kimura, K. Yoshinaga und H. Tsubomura, J. Phys. Chem. 71 (1967) 4485.
- [31] D. Meisel und R.W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 7505.
- [32] G. Grampp, Dissertation, Erlangen, in Vorbereitung.
- [33] U. Nickel und K. Kemnitz, Angew. Chem. 89 (1977) 273.
- [34] N.K. Bridge und G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 244 (1958) 259.
- [35] D. Rehm und A. Weller, Isr. J. Chem. 8 (1970) 259.
- [36] G.B. Schuster, J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 5851.
- [37] C.A. Bishop und L.K.J. Tong, Photogr. Sci. Eng. 11 (1967) 30.
- [38] H. Leonhardt und W. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67 (1963) 791.
- [39] R. Ballardini, G. Varani, M.T. Indelli, F. Scandola und V. Balzani, J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 7219.
- [40] M.J. Powers, D.J. Salmon, R.W. Callahan und T.J. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6731.
- [41] J.C. Curtis und T.J. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 6284.
- [42] S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw Hill, New York, 1941, S. 145.
- [43] R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 24 (1956) 966.
- [44] T.W. Chan und T.C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 7287.
- [45] M.J. Thomas und C.S. Foote, Photochem. Photobiol. 27 (1978) 683.
- [46] H.C. Gardner und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1855.
- [47] W.J. Plieth, I. Stellmacher, B. Quast, Elektrochim. Acta 20 (1975) 335. (1975) 335.
- [48] P. Knobloch, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 36 (1971) 1644.
- [49] B.R. Eggins, J.Q. Chambers, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 186.
- [50] C.R. Christensen, F.C. Anson, Anal. Chem. 36 (1964) 495.
- [51] V. Plichon, G. Faure, J. Electroanal. Chem. 44 (1973) 275.
- [52] M.F. Marcus, M.D. Hawley, J. Electroanal. Chem. 18 (1968) 175.
- [53] C.F. Bernasconi, R.G. Bergstrom und W.J. Boyle, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 4643.
- [54] R.A. More O'Ferral, J. Chem. Soc. B, 274 (1970).
- [55] W.P. Jencks, Chem. Rev. 72 (1972) 705.

- [56] B.M. Dunn, Int. J. Chem. Kinet. 6 (1974) 143.
- [57] A.S. Bailey, M. Maung, G.W.F. Orpwood und J.E. White, Tetrahedron 22 (1966) 995.
- [58] Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Thieme Verlag Stuttgart 1967, Bd. X/2, S. 697.
- [59] J.A. Hyatt, Tetrahedron Letters 2 (1977) 141.
- [60] A. Heesing und B.-U. Kaiser, Tetrahedron Letters 17 (1971) 1307.
- [61] K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag Berlin 1961, S. 38.
- [62] D. Meisel und G. Czapski, J. Phys. Chem. 79 (1975) 1503.
- [63] M. Eigen und P. Matthies, Chem. Ber. 94 (1961) 3309.
- [64] K.B. Patel und R.L. Willson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 69 (1973) 814.
- [65] D. Meisel und P. Neta, J. Phys. Chem. 79 (1975) 2459.
- [66] G. Verbeke, J. Vanhalst, Photogr. Sci., Eng. 10 (1966) 301.
- [67] R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 72 (1968) 891.
- [68] R. Cecil and J.S. Littler, J. Chem. Soc. (B) (1968) 1420.
- [69] R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 26 (1957) 872.
- [70] E. Waisman, G. Worry and R.A. Marcus, J. Electroanal. Chem. 82 (1977) 9.
- [71] A. Zwickel und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 1288.
- [72] R.C. Patel, R.E. Ball, J.F. Endicott, and R.G. Hughes, Inorg. Chem. 9 (1970) 23.
- [73] E. Pelizzetti, E. Mentasti, M.E. Carlotti and G. Giraudi, J.C.S. Dalton (1974) 794.
- [74] Z. Amjad, J.G. Chambers, and A. McAuley, Can. J. Chem. 55 (1977) 3575.
- [75] E. Pelizzetti, E. Mentasti, and C. Balocchi, J. Phys. Chem., 80 (1976) 2979.
- [76] P. Hemmerich, W.-R. Knappe, H.E.A. Kramer, and R. Traber, Eur. J. Biochem. 104 (1980) 511.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 18.9.1948 in Nürnberg geboren. Die Volksschule besuchte ich in Nürnberg und Feucht, die höhere Schule in Neumarkt und Fürth. In Fürth legte ich am Hardenberggymnasium im Juli 1968 das Abitur ab. Im Herbst desselben Jahres begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen. Die Diplomarbeit "Kinetische Untersuchungen zum Mechanismus der sauren Deaminierung N-Dialkylierter Chinondiimine" führte ich am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie bei Professor Dr. W. Jaenicke aus. Ich erhielt im Januar 1977 das Diplom und erstellte anschließend die vorliegende Arbeit. Seit November 1979 bin ich Verwalter der Dienstgeschäfte eines Akademischen Rates.

D. GRÄBNER

DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI



Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/6791